

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio de las reacciones en estado sólido de los óxidos de
plomo, [alfa]-PbO y [Beta]-PbO, con sulfato de cobre
pentahidratado y anhidro**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Isabel Tejedor Tejedor

Madrid, 2015



5310317792

543

TEJ

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

SECCION DE QUIMICAS

X-53-313060-2

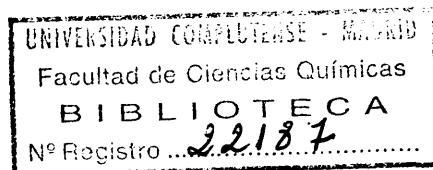
ESTUDIO DE LAS REACCIONES EN ESTADO SOLIDO DE LOS OXIDOS DE PLOMO,
 α -PbO Y β -PbO, CON SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO Y ANHIDRO

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

MARIA ISABEL TEJEDOR TEJEDOR



Madrid, Junio de 1974

Antes de todo, queremos expresar nuestro sincero agradecimiento al Prof. Dr. D. Enrique Gutierrez Rios, Catedrático de Química Inorgánica y Director del Instituto Elhuyar del C.S.I.C. por la gran amabilidad de haber aceptado apadrinar esta tesis.

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Analítica del C.S.I.C, a cuyo director, Prof. Dr.D. Fernando Burriel, damos las gracias por habernos aceptado como becario y haber puesto a nuestra disposición los aparatos del mismo.

Ha sido dirigido por la Dr. M^a Emilia Garcia Clavel, Profesor de Investigación y Jefe de la Sección de Termoanálisis y Reactividad de Sólidos del C.S.I.C. Le testimoniamos nuestra gratitud por la orientación, estímulo y ayuda que, en todo momento, hemos recibido de ella. Su entusiasmo por la investigación nos ha aliviado, más de una vez, en los momentos difíciles.

Queremos dar las gracias también al Dr. D. Hermógenes Sanz Garcia, Jefe del Grupo de Espectrometría de Masas de la J.E.N. Sin su colaboración y ayuda no hubieramos podido realizar la parte de espectrometría de masas de este trabajo.

Por último, agradecer al Instituto de Química Inorgánica Elhuyar del C.S.I.C. el habernos permitido emplear algunos de sus equipos.

I N D I C E

| | <u>Pag.</u> |
|--|-------------|
| 1. Introducción | 1 |
| ===== | |
| 2. Parte experimental | 7 |
| ===== | |
| 2.1. Técnicas utilizadas | 7 |
| 2.1.1. Termoanalíticas..... | 7 |
| 2.1.1.1. Termogravimetría..... | 7 |
| 2.1.1.2. Análisis térmico diferencial..... | 11 |
| 2.1.1.3. Horno-aspirador..... | 14 |
| 2.1.2. Espectroscopía infrarroja..... | 16 |
| 2.1.3. Roentgenografía..... | 17 |
| 2.1.4. Espectrometría de masas..... | 19 |
| 2.2. Productos de partida..... | 23 |
| 2.3. Preparación de las muestras | 24 |
| | |
| 3. Estudio de las mezclas | 27 |
| ===== | |
| 3.1. <u>Mezclas de sulfato de cobre-óxido de plomo</u> | |
| <u>rojo.</u> | 27 |
| 3.1.1.1. Termogravimetría auxotérmica..... | 27 |
| 3.1.1.2. Análisis térmico diferencial..... | 30 |
| 3.1.1.2.1. $v = 300^{\circ}/h$ | 30 |
| 3.1.1.2.2. $v = 150^{\circ}/h$ | 39 |

| | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| 3.1.1.3. Calor de reacción..... | 41 |
| 3.1.1.4. Horno-aspirador..... | 45 |
| 3.1.2. $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha - \text{PbO}$ 1/1 M..... | 48 |
| 3.1.2.1. Grupo A..... | 49 |
| 3.1.2.1.1. Termogravimetría auxotérmica..... | 50 |
| 3.1.2.1.2. Análisis térmico diferencial..... | 59 |
| 3.1.2.1.3. Roentgenografía..... | 65 |
| 3.1.2.1.3.1. Muestras de distinto grado de evolución a temperatura ambiente..... | 64 |
| 3.1.2.1.3.2. Muestras a distintas temperaturas de calcinación..... | 95 |
| 3.1.2.2. Grupo B | 109 |
| 3.1.2.2.1. Termogravimetría auxotérmica..... | 109 |
| 3.1.2.2.2. Análisis térmico diferencial..... | 115 |
| 3.1.2.2.3. Roentgenografía | 118 |
| 3.1.3. $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ | 127 |
| 3.1.3.1. Preparación de brochantita..... | 127 |
| 3.1.3.2. Termogravimetría auxotérmica..... | 127 |
| 3.1.3.3. Análisis térmico diferencial..... | 134 |
| 3.1.3.4. Roentgenografía..... | 136 |
| 3.1.4. $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha - \text{PbO}$ 4/3 M..... | 141 |
| 3.1.4.1. Roentgenografía..... | 141 |
| 3.1.4.2. Análisis térmico diferencial..... | 142 |
| 3.1.4.3. Termogravimetría auxotérmica..... | 155 |

| | |
|--|-----|
| 3.2. <u>Mezclas de sulfato de cobre-óxido de</u> | |
| <u>plomo amarillo</u> | 158 |
| 3.2.1. $\text{SO}_4\text{Cu} / (3 - \text{PbO } 1/1 \text{ M})$ | 158 |
| 3.2.1.1. Termogravimetría auxotérmica..... | 158 |
| 3.2.1.2. Análisis térmico diferencial..... | 158 |
| 3.2.1.2.1. $v = 300^\circ/\text{h}$ | 158 |
| 3.2.1.2.2. $v = 150^\circ/\text{h}$ | 162 |
| 3.2.1.3. Calor de reacción..... | 162 |
| 3.2.1.4. Horno-aspirador..... | 167 |
| 3.2.2. $\text{SO}_4\text{Cu} / (3 - \text{Pb } ^{18}\text{O } 1/1 \text{ M})$ | 168 |
| 3.2.2.1. Espectro de masas del dióxido de carbono..... | 169 |
| 3.2.2.2. La reacción de intercambio con $\text{Pb } ^{18}\text{O}$ | 175 |
| 3.2.2.3. Separación de los productos de reacción..... | 177 |
| 3.2.2.3.1. Separación del SO_4Pb | 178 |
| 3.2.2.3.2. Separación del CuO | 180 |
| 3.2.2.4. Conversión del CuO y el PbSO_4 en CO_2 ... | 180 |
| 3.2.2.5. Resultados experimentales y discusión de los mismos..... | 182 |
| 3.2.2.5.1. PbSO_4 y CuO obtenidos por la reacción de intercambio en atmósfera de aire.... | 185 |
| 3.2.2.5.2. PbSO_4 y CuO obtenidos por la reacción de intercambio en atmósfera de argón... | 189 |

| | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| 3.2.2.5.3. Interpretación de la reacción de intercambio..... | 191 |
| 3.2.3. Mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta - \text{PbO}$ 1/1 M..... | 194 |
| 3.2.3.1. Termogravimetría auxotérmica..... | 195 |
| 3.2.3.2. Análisis térmico diferencial..... | 201 |
| 3.2.3.3. Roentgenografía..... | 207 |
| 3.2.3.3.1. Muestras de distinto grado de evolución a temperatura ambiente..... | 207 |
| 3.2.3.3.2. Muestras a distintas temperaturas de calcinación..... | 217 |
| 3.2.4. $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta - \text{PbO}$ 4/3 M..... | 230 |
| 3.2.4.1. Roentgenografía..... | 230 |
| 3.2.4.2. Espectroscopía infrarroja..... | 233 |
| 3.2.4.3. Análisis térmico diferencial..... | 235 |
| 3.2.4.4. Termogravimetría auxotérmica..... | 237 |
| 3.2.5. Interpretación del comportamiento de las mezclas $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \text{PbO}$, a temperatura ambiente..... | 238 |
| 4. Conclusiones | 243 |
| 5. Bibliografía..... | 249 |

I - INTRODUCCION

Un vistazo histórico a las reacciones en estado sólido nos indica que su estudio comienza sólo a finales del siglo XIX.

Desde hacía mucho, se conocían reacciones entre sólido y líquido o sólido y gas, pero se consideraba que las reacciones entre dos sólidos eran absolutamente imposibles. Había contribuido a ello la concepción del cristal de Haüy, como "una integración de celdillas macizas" (1) todas ellas iguales y características para cada sustancia, que proporcionaría a las redes cristalinas una rigidez y solidez, que persistirían incluso a temperaturas elevadas: tal concepción presentaba como "imposible en los sólidos el transporte de materia", que es la condición primera para toda reacción química. Era todavía el "corpora non agunt nisi liquida" de Aristóteles.

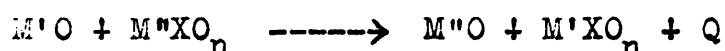
Las experiencias de Roberts-Austen (2) mostrando la formación de aleaciones de oro y plomo a temperaturas a las que dichos metales no pueden estar en fase líquida, sirvieron únicamente para que se considerase que los metales constitúan una mera excepción.

En el año 1912, al mismo tiempo que von Laue hacía el descubrimiento de la difracción de rayos X por los cristales, confirmando la teoría de Haüy, Hedvall comenzó

una serie de experiencias con mezclas de distintos óxidos, que le llevarían a demostrar, de forma inequívoca, la existencia de las reacciones en polvo. Además, nada indicaba que las reacciones entre esos óxidos fuesen casos excepcionales.

Una vez establecida la realidad indiscutible de la existencia de reacciones en estado sólido, se plantearon dos problemas principales: por una parte, la influencia, que distintos factores podían tener sobre la reactividad del sólido; por otra parte, cual era el mecanismo de dichas reacciones.

Unos años más tarde, Hedvall (3) iba a descubrir -inesperadamente- unas reacciones, entre óxidos y oxisales, que designó reacciones de intercambio y que responden a la formula general



Estas reacciones, que representaban un tipo de reacción completamente nuevo, suscitaron un gran interés y al mismo tiempo han sido la causa de controversias, que duran hasta hoy día.

Mientras para unos, Hedvall (4), Tammann (5), Jander (6), Cohen (7), Jagitsch (8), transcurren puramente en estado sólido, para otros, Balarew (9), Pozin y colaboradores (10), Budnikov (11), Borchardt (12), Hardel

(13) y Burmistrowa (14), hay transporte de partículas en fase gaseosa o líquida.

La razón de la disparidad de opiniones radica en las características mismas de dichas reacciones: todas ellas son exotérmicas, muy rápidas y se producen a temperaturas bajas, 500° o incluso menos. Para los autores soviéticos son posibles reacciones en estado sólido únicamente a altas temperaturas, a las cuales, los coeficientes de difusión son muy grandes y, por tanto, el transporte de materia apreciable.

En estas reacciones de intercambio, los reaccionantes son sustancias capaces ó de sufrir disociación - con la consiguiente posible formación de fases gaseosas, o de dar lugar a la aparición de fases líquidas (los óxidos de bario y estroncio son difíciles de obtener completamente secos). En estos casos, las reacciones no tendrían ya lugar entre sólidos, sino que serían de tipo sólido - gas o sólido-líquido.

Evidentemente, una reacción en estado sólido - entre dos sustancias se produce, por definición, a una temperatura necesariamente inferior a las temperaturas de descomposición respectivas de dichas sustancias.

El intervalo entre la temperatura de reacción y las temperaturas de descomposición varía según los casos.

La duda de si hay realmente reacción sólido-sólido ó sólido-gas, se justifica especialmente cuando este intervalo es mínimo (lo que ocurre, sobre todo, si los fenomenos estudiados se producen a temperaturas relativamente bajas).

Puede ocurrir, igualmente, que haya reacción en parte entre sólido y en parte entre sólido y gas; en este último caso, interesa determinar el porcentaje de una y otra.

Con el fin de resolver este problema de las mezclas en polvo, experimentalmente, Burriel y García-Clavel (15) han construido un aparato, el horno-aspirador, en el que se hace pasar una fuerte corriente de gas inerte a través de la mezcla reaccionante, de modo que, en el caso de producirse una disociación, los gases resultantes son separados de la masa a medida que se forman, sin tener tiempo de reaccionar. Por tanto, si los resultados de la reacción con y sin arrastre de gases son idénticos, se podrá afirmar que la misma, transcurre enteramente en estado sólido.

El óxido de plomo ha sido empleado a menudo en el estudio de reacciones entre sólidos, tanto de reacciones de intercambio como de adición (16), (17), (18), (19) (20), (21).

En este trabajo nos ocupamos del estudio detallado de una de estas reacciones de intercambio: la de sulfato de cobre-óxido de plomo.

Tammann (15) había preparado, entre otras, mezclas equimoleculares en polvo de PbO^* y SO_4Cu anhidro - y determinado que la reacción entre ambos (dando CuO y SO_4Pb) es exotérmica ($Q=22,8$ Kcal/mol), muy rápida, y tiene lugar en el intervalo de temperaturas $495-700^\circ$ con un rendimiento del 95,9%. Dado que la temperatura de comienzo de la disociación del CuSO_4 es de 660° (22), no duda de que la reacción de cambio sea enteramente una reacción entre sólidos.

Por su parte, Pozin lleva a cabo una serie de experiencias con mezclas de distintos sulfatos y diferentes óxidos para probar que las reacciones entre estas - mezclas son siempre del tipo sólido-gas.

Entre otras, prepara una mezcla equimolecular de sulfato de cobre y óxido de plomo (23) y la calienta a 500° durante 30 min. Sometiendo la mezcla a presiones que van de 0 a 2.400 Kg/cm^2 , constata que el tanto por ciento de sulfato de cobre reaccionado disminuye con la presión, decreciendo de 44,4 a 25,1 %.

* El autor no indica cual de las dos variedades cristalinas emplea en su trabajo.

Otra experiencia (24) consistió en añadir polvo inerte (Al_2O_3 o SiO_2) a la mezcla y calentarla a la misma temperatura. El polvo inerte no tiene ningún efecto sobre el grado de reacción de la mezcla.

Estos resultados confirman según él, la indudable reacción entre el anhídrido sulfúrico gaseoso y el óxido de plomo.

Nosotros hemos estudiado dicha reacción empleando las dos variedades de óxido de plomo, α y β .

También nos ha parecido interesante hacer el estudio paralelo de las mezclas de dichos óxidos con el sulfato de cobre no solo anhidro, sino también pentahidratado.

Los resultados han sido muy diferentes en cada caso.

Se ha seguido el curso de las reacciones por termogravimetría y análisis térmico diferencial.

La identificación de compuestos se ha llevado a cabo por roentgenografía.

En determinados casos se ha hecho análisis químico y se ha empleado la espectroscopía infrarroja.

Por último, para el estudio del mecanismo de reacción se han hecho dos clases de experiencias: ensayos en el horno-aspirador y empleo de Pb^{18}O .

2 - P A R T E E X P E R I M E N T A L

2.1. Técnicas utilizadas

2.1.1. Termoanalíticas

El comportamiento térmico de las distintas muestras, tanto productos de partida como mezclas mecánicas de los mismos, se ha estudiado por dos técnicas, cuyos resultados se complementan tan satisfactoriamente, que cada vez son más frecuentes y numerosas las aportaciones científicas en las que aparecen unidas; estas técnicas son: la termogravimetría y el análisis térmico diferencial.

2.1.1.1. Termogravimetría

En las reacciones en estado sólido interesa poder seguir la variación de determinados parámetros físicos en función de la temperatura. En termogravimetría, el parámetro, que se mide, es la variación de masa de la muestra, sometida a una velocidad constante de calentamiento o enfriamiento.

Los métodos termogravimétricos tienen su origen hacia 1915, año en que Honda construyó la primera termobalanza (25).

En 1947 se aplicó esta técnica al análisis gravimétrico inorgánico. Los trabajos del profesor Clement Duval y colaboradores (26), han servido para dar un empuje extraordinario a la gravimetría, que parecía ir cediendo el paso a otros métodos, aparentemente más rápidos, como la colorimetría, polarografía, análisis espectral, etc.

Además de haber servido para revisar un millar de precipitados analíticos y fijar, en todos ellos, las temperaturas de calcinación convenientes, se han establecido, con la ayuda de las técnicas termogravimétricas, - nuevos métodos gravimétricos de determinación, como por ejemplo, el que propusieron Burriel y Barcia para la determinación del uranio (27) y rehabilitado otros, cuyo empleo había caído en desuso, al conocerse los peldaños de peso constante, limitados por temperaturas precisas, que poseían los precipitados, y que les hacía, por tanto, utilizables analíticamente.

No sólo la química analítica se ha visto favorecida con la aplicación de las técnicas termogravimétricas; su campo de aplicación se extiende también a la química inorgánica, química orgánica, la metalurgia, y otras ramas, de más reciente incremento, tales como las macromoléculas de síntesis, etc., y, de una manera general,

al estudio de todo tipo de reacciones en estado sólido, desempeñando un papel fundamental en el estudio de aquellas, que van acompañadas de variaciones de peso. El empleo de la termobalanza permite conocer la temperatura a que dichas reacciones comienzan y la existencia de posibles fases intermedias, facilitando los termogramas el cálculo de los porcentajes de los productos de reacción.

El estudio termogravimétrico de muestras lo hemos llevado a cabo por calentamiento a temperatura - creciente con velocidad aproximadamente constante (300°/h)

2.1.1.1.1.- Aparato empleado

La termobalanza empleada es una Chévenard, modelo nº 93, fabricado por A.D.A.M.E.L. (6, passage Louis Philippe, Paris 11), con registro fotográfico.

Las partes esenciales de que se componen son las siguientes:

La cruz de la balanza, que en vez de apoyarse sobre una superficie plana como en las balanzas ordinarias, está sostenida por dos alambres de wolframio de 0,05 mm. de diámetro. En un extremo, lleva un soporte vertical metálico, cuya extremidad superior termina en un anillo, donde se colocan los crisoles, que contienen las muestras. En el otro, un contrapeso y un pequeño espejo plano sobre el que inciden los rayos procedentes de

una pequeña bombilla.

Los rayos reflejados, pasando por una abertura puntual, inciden sobre un papel fotográfico (24x30 cm) colocado alrededor de un cilindro, que da una vuelta completa en tres horas; velocidad empleada en todas nuestras experiencias, aunque tiene otra posibilidad de giro. Por encima de la abertura puntual hay una estrecha rendija que puede abrirse a voluntad y que marca sobre el termograma un trazo que corresponde a una temperatura determinada.

El calibrado en peso se hace colocando una pesa de 100 mgrs. sobre una plataforma, fija a la varilla metálica. La sensibilidad obtenida es de unos 2,3 mgrs./mm medido sobre el papel fotográfico revelado y seco.

Un horno vertical cilíndrico, con un tubo central de alumina, modelo CTBUHT, de 115 volts. que puede desplazarse verticalmente por deslizamiento entre dos cilindros metálicos, y que lleva un dispositivo de relojería conectado con un relais, que sirve para que la elevación de la temperatura se produzca de un modo regular, a razón de 150°C/h. o de 300°C/h.

La temperatura máxima alcanzable por el horno es de 1250°C.

Las temperaturas de la atmósfera del horno se

miden con un par platino/platino-rodio, cuya soldadura caliente, que va protegida por una funda de alúmina, se situa al nivel de la sustancia que se calienta.

2.1.1.2. Análisis térmico diferencial

El análisis térmico diferencial (A.T.D.) es una técnica térmica en la cual los efectos caloríficos asociados con cambios físicos y químicos se registran en función de la temperatura, o del tiempo, cuando la sustancia se calienta con velocidad uniforme.

Todos los efectos caloríficos, que ocurren durante los cambios físicos o químicos, se miden por un método diferencial. En esta técnica, la temperatura de la muestra se compara continuamente con la temperatura de un material inerte que sirve de referencia. La diferencia de temperatura se registra en función de la temperatura del horno.

Experimentalmente, esto se logra por empleo de un horno en el que se introduce un portamuestras o bloque provisto de dos cavidades idénticas y colocadas simétricamente. Cada una de estas cavidades lleva asociado un termopar idéntico, que sirven para medir la diferencia de temperatura existente en cada momento entre la muestra estudiada y el material inerte (α - alúmina). El soporte con ambos materiales se calienta con velocidad uniforme.

Esta técnica, completa perfectamente los datos obtenidos por termogravimetría auxotérmica, ya que las pérdidas de peso que tenían lugar allí, al producirse - cuerpos gaseosos, que escapan del sistema, se registran aquí como picos endotérmicos y, además, aparecen otras transformaciones estructurales, que aclaran los fenómenos que ocurren en cada muestra, cuando se someten a calentamiento a temperatura creciente.

2.1.1.2.1. Aparato usado

El aparato de ATD ha sido construido en el laboratorio, empleando un horno y programador de temperaturas de la casa A.D.A.M.E., de idénticas características al descrito en el aparato de termogravimetría.

El termopar diferencial es de cromel-alumel, cuyo diámetro es de 0,5 mm., y su límite de temperatura se encuentra a los 1200°C.

El portamuestras es de alúmina, dividido en dos cavidades idénticas, que albergan los termopares. Este portamuestras va apoyado sobre un soporte cilíndrico, que se introduce en el horno vertical hasta la mitad, cuidando que quede bien centrado.

La curva de ATD se registra gráficamente en un registrador Metrohm Labograph E 478.

Las factores que afectan fundamentalmente a los resultados, pueden agruparse en dos grupos: factores instrumentales y características de la muestra. Entre los primeros se incluyen:

- 1 - Atmósfera del horno
- 2 - Forma y tamaño del horno
- 3 - Material y geometría del portamuestras
- 4 - Hilos y tamaño de la unión de los termopares
- 5 - Velocidad del calentamiento
- 6 - Procedimiento de registro
- 7 - Colocación del termopar en la muestra

Se ha tratado de obtener curvas de ATD que es ten de acuerdo con los termogramas de cada una de las muestras, para ello se han conservado algunos factores en común, tales como: la atmósfera del horno (abierto, en comunicación con la atmósfera exterior), tamaño y forma del mismo y sistema programador de temperaturas, que permite las velocidades de calentamiento antes indicadas.

Los restantes factores han sido supeditados a las posibilidades del aparato. Los termopares de cromel-alumel tienen el inconveniente de no permitir trabajar por encima de los 1200°C, pues a esta temperatura funden. Pero, por otra parte, tienen la ventaja de una sensibilidad mucho mayor, que el platino-platino/rodio.

2.1.1.3. Horno-aspirador

Esta técnica permite determinar el porcentaje de reacción sólido-gas presente en aquellas reacciones en estado sólido en las que existe duda sobre el verdadero mecanismo de reacción.

El aparato (fig. 1) consta de un horno vertical; en su interior un tubo de alúmina con una entrada de gases y una funda para el termopar, en su parte superior, y una rosca en la inferior.

El dispositivo programador de temperaturas es el de una termobalanza Chevenard.

Como portamuestras se emplea un microcrisol filtrante de porcelana m 2A2, de Staatlich Berlin.

El portamuestras va colocado en la parte superior de un tubo de acero refractario en forma de codo recto. El otro extremo del tubo se conecta con una bomba de vacío.

El tubo de acero refractario se fija a la rosca del tubo de alúmina; de esta forma, el gas inerte, que hacemos entrar por la parte superior del tubo de alúmina, no tiene más salida que el extremo del tubo de acero refractario conectado con la bomba de vacío, después de haber atravesado la muestra colocada en el crisol filtrante, que tiene el papel de portamuestras.

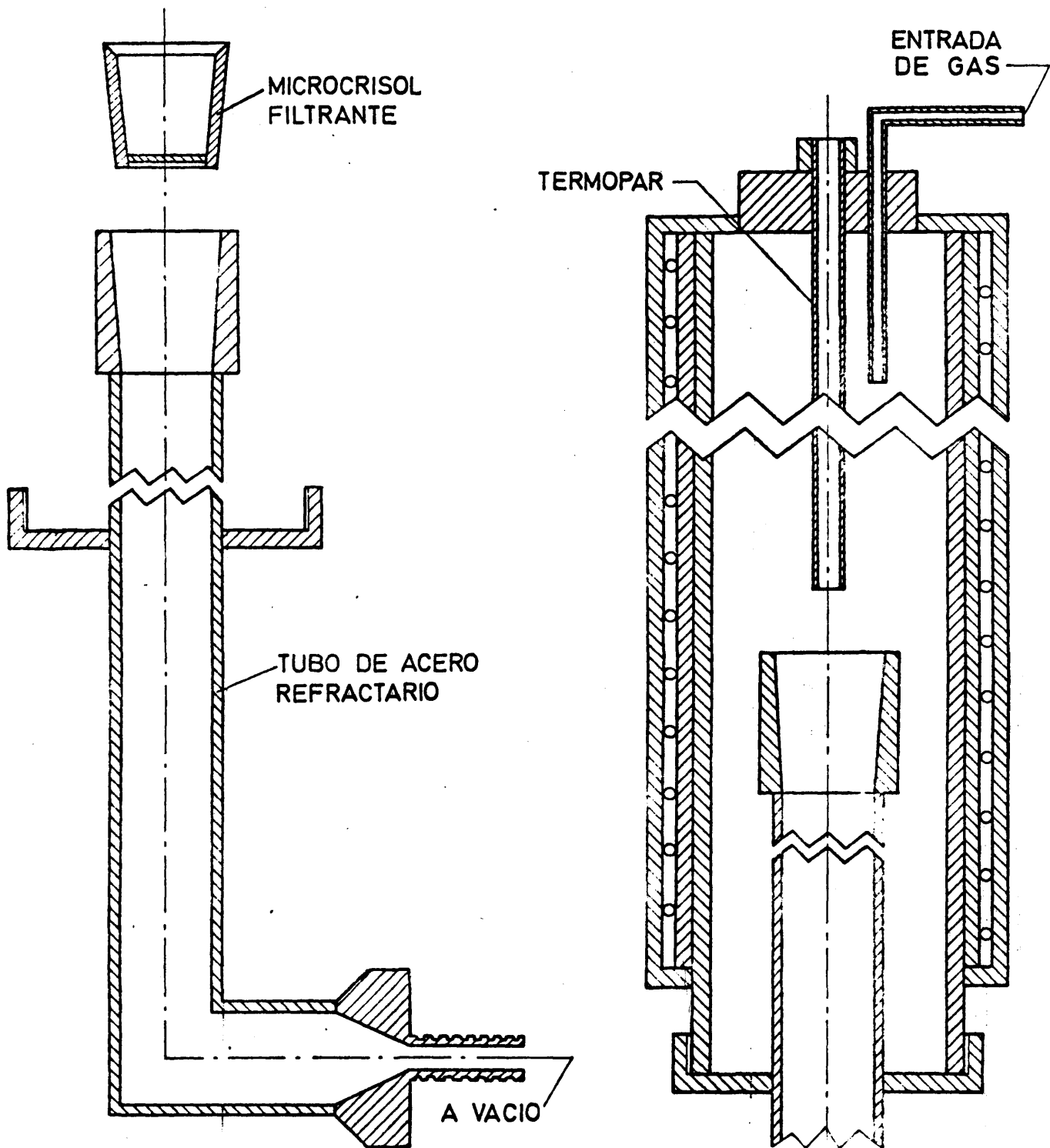


Fig. 1

2.1.2. Espectroscopía infrarroja

La energía de una molécula puede considerarse como la suma de tres componentes, asociados respectivamente a: 1) la rotación de la molécula * como unidad, 2) las vibraciones de los átomos constituyentes y 3) el movimiento de los electrones en la molécula.

Es sabido que para producir variaciones en la energía de rotación, de vibración y electrónica de la molécula se necesitan distintas cantidades de energía, por lo que sus efectos se manifiestan en regiones diferentes del espectro.

Las variaciones en la energía vibracional y rotacional de la molécula aparecen en la región del infrarojo por lo cual, para su estudio, la espectroscopía, también llamada absorciometría infrarroja, utilizada las radiaciones comprendidas entre 0,78 y 300 micras, aunque la región más interesante y más empleada es la comprendida entre 2,5 y 50 micras

Los espectros de absorción en el infrarrojo son mucho más complicados que los de la zona visible o del ultravioleta; pero esta misma complicación hace que un compuesto pueda identificarse sin duda alguna mediante el estudio del espectro infrarrojo correspondiente, esto es

* El término molécula representa aquí el de agrupación atómica.

lo que ha motivado el que se haya considerado a estos espectros como la "huella dactilar de las sustancias (28).

Nosotros hemos usado esta técnica en el presente trabajo con fines cualitativos.

2.1.2.1. Aparato usado

Espectrofotometro Perkin-Elmer. Mod. 521. Región, $4000-200 \text{ cm}^{-1}$. Comprimidos de bromuro potásico.

2.1.3. Roentgenografía

Los difractogramas de las sustancias cristalinas en polvo constituyen un método excelente de identificación de las mismas.

En los diagramas experimentales se aprecian - una serie de líneas localizadas a determinados valores del ángulo de incidencia, θ , de la radiación.

A partir de este dato y del valor de la radiación $K\alpha$, del cobre, λ , se llega al valor del espaciado reticular, d , por aplicación de la ecuación de Bragg:

$$d = \frac{n \lambda}{2 \sin \theta}$$

Las intensidades de las líneas se expresan en la forma I/I_1 . Para calcular este cociente se mide la

altura de todas las líneas, igualando a 100 la más intensa. La altura de las demás líneas se toman con relación a la $I_1 = 100$. Los resultados experimentales se comparan con los correspondientes diagramas patrón ASTM "American Society for the Testing of Materials (Filadelfia)".

2.1.3.1. Aparato usado

Los diagramas de polvo han sido obtenidos con un generador Philips P.W. 1010, equipado con un difractómetro P.W. 1051, empleando la radiación K del cobre.

Las características de la difracción fueron:

| | |
|------------------------------------|------------|
| Tubo | Cu |
| Kv | 40 |
| mA | 20 |
| Filtro | Ni |
| Multiplicación | x8.x1 |
| Ranura de divergencia. | 1° |
| " " recepción. | 0,2 mm. |
| " " dispersión | 1° |
| Velocidad de exploración | 2°/min. |
| " " papel. : | 200 mm./h. |
| Constante de tiempo | 1 seg. |

2.1.4. Espectrometría de masas

El espectrómetro de masas permite separar iones cuya relación masa/carga sea diferente. Esto nos ha permitido seguir la trayectoria de un isótopo pesado del oxígeno, puesto como trazador en el PbO, para estudiar el mecanismo de nuestra reacción. El oxígeno de las muestras sólidas se transforma químicamente en dióxido de carbono y esta forma se introduce en la fuente de iones del espectrómetro de masas. Un haz de electrones procedente de un filamento incandescente produce la ionización de la muestra formando distintos tipos de iones entre los que destacamos, por ser los que vamos a utilizar en las medidas, los iones moleculares con una carga positiva originada por la pérdida de un electrón. Estos iones positivos son acelerados en un campo eléctrico de alta tensión y obligados a describir trayectorias circulares en el seno de un campo magnético de gran intensidad. El radio R de estas trayectorias circulares es función de la relación de la masa a la carga de los iones, de acuerdo con la ecuación fundamental de la espectrometría de masas

$$R = \sqrt{\frac{2m V}{e B^2}}$$

donde m es la masa del ión, e su carga eléctrica, V la diferencia de potencial entre las rendijas de aceleración y B la intensidad del campo magnético, estando todas las magnitudes expresadas en unidades del sistema Giorgi.

Los iones se mueven en el seno del campo magnético a lo largo del tubo analizador que tiene un radio determinado, ello quiere decir que, para valores fijos de V y B , solamente llegarán al colector de iones aquellos de relación m/e , cuya trayectoria tenga el mismo radio del tubo analizador

$$\frac{m}{e} = \frac{R^2 B^2}{2V} = \frac{K B^2}{V}$$

siendo $K = R^2/2$.

Haciendo variar V ó B (en el espectrómetro utilizado V es variable) se consigue que lleguen al colector a tiempos diferentes los iones con distinta relación m/e . Ya que no es práctico considerar los valores reales de la masa y la carga de los iones, se utilizan normalmente unidades más prácticas. Por convenio se define así el término m/e :

$$\frac{m}{e} = \frac{\text{masa del ión en unidades de masa atómica}}{\text{número de electrones perdidos en la ionización}}$$

y a esta relación se la denomina número de masa o masa específica.

Los iones que llegan al colector pierden su carga y originan una corriente eléctrica que se registra después de ser debidamente amplificada. Los iones con una relación m/e diferente de los anteriores chocan con las paredes del tubo, o con la rendija del colector, que están conectados a masa con lo que se descargan sin ser registrados. Al variar de modo continuo el valor del potencial acelerador, V , llegan al colector a tiempos distintos los iones con distinta relación m/e , cuyas intensidades relativas pueden medirse por medio de un sistema registrador.

2.1.4.1. Aparato utilizado

Se ha utilizado un espectrómetro de masas para análisis de muestras gaseosas de la firma Consolidated Electrodynamics Corp., modelo 21-103 C. La fuente de iones es de bombardeo electrónico de 70 eV y temperatura de 250° C. El campo eléctrico de alta tensión tiene un valor máximo de 4000 V y el campo magnético una intensidad máxima de 4000 gauss. Lleva un oscilógrafo registrador dotado de cinco galvanómetros cuyas sensibilidades están en las relaciones de 1:3:10:30:100 y que trazan sus respectivos espectros simultáneamente sobre el mismo papel fotográfico. Se ha utilizado una intensidad de 10 μA para la

corriente ionizante y la presión de las muestras, que se mide con un micromanómetro de tipo electrónico, ha variado, según los casos, entre 20 y 100 μ .

2.2. Productos de partida

2.2.1. $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Merck r.a.

2.2.2. SO_4Cu , obtenido por calcinación del pentahidratado a 300°C .

2.2.3. Óxido de plomo rojo, obtenido en el laboratorio por precipitación en caliente de una solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1,2 M con NaOH 8,4 M en volúmenes iguales; ambos productos Merck r.a. La solución de sosa se preparó a partir de sosa descarbonatada*.

El PbO rojo así obtenido se lava, primero, con agua, hasta no dar reacción alcalina, y luego, con etanol, secándolo inmediatamente después en la estufa a unos 100° , para evitar la carbonatación, que tiene lugar en contacto con la atmósfera, si está húmedo. Identificado como α - PbO por difracción de rayos X.

2.2.4. Óxido de plomo amarillo, obtenido en el laboratorio por calcinación, a $v=300^\circ/\text{h}$., hasta 600° y mantenimiento en isoterma a esa temperatura, de una hidrocerusita Mallinckrodt r.a. Identificado como β - PbO por difracción de rayos X.

2.2.5. Óxido de plomo amarillo del 38,3% en ^{18}O de Miles-Seravac.

2.2.6. SO_4K_2 , Probus r.a., tamaño de grano $< 0,037$ mm.

*

Según Bermejo (29) el CO_3Na_2 es insoluble en solución de hidróxido sódico al 50%.

2.2.7. Monóxido de carbono puro, de la Sociedad Española de Oxígeno.

2.2.8. Argon puro, de la Sociedad Española de Oxígeno.

2.3. Preparación de las muestras

Se han hecho las siguientes mezclas mecánicas, en las relaciones molares y con los tamaños de grano que se indican:

2.3.1. $\text{SO}_4\text{Cu} / \alpha\text{-PbO}$ 1/1 M , tamaño de grano de ambos productos 0,037 mm.

2.3.2. $\text{SO}_4\text{Cu} / \beta\text{-PbO}$ 1/1 M , tamaño de grano de ambos productos 0,037 mm.

De estas dos mezclas se ha comprobado la relación molar por análisis químico del contenido en Pb^{++} y Cu^{++} de la mezcla, así como termogravimétricamente*. Para la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} / \alpha\text{-PbO}$ esta relación ha resultado ser 1,00 ; para la $\text{SO}_4\text{Cu} / \beta\text{-PbO}$ 1,01.

2.3.3. $\text{SO}_4\text{Cu} / \beta\text{-Pb}^{18}\text{O}$ 1/1 M . El PbO (del 38,3 % en ^{18}O) se ha diluido con $\beta\text{-PbO}$ normal (tamaño de grano $< 0,037$ mm) obteniéndose PbO de los contenidos en ^{18}O , que se indicarán oportunamente. A partir de ellos, se han preparado las mezclas equimoleculares con el SO_4Cu .

Todas estas mezclas se guardaron en recipientes parafraseados para evitar que tomen humedad de la atmósfera. En esas condiciones, las mezclas se mantienen inalteradas indefinidamente.

* Véase 2.1.1. y 3.3.1.

2.3.4. $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO } 1/1 \text{ M.}$ Se han preparado un total de seis muestras, con esta relación molar, pero con los siguientes tamaños de grano:

- 1) $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O} (< 0,037 \text{ mm}) / \alpha\text{-PbO} (< 0,037 \text{ mm})$.
- 2) $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O} (0,037\text{--}0,044 \text{ mm}) / \alpha\text{-PbO} (0,037\text{--}0,044 \text{ mm})$.
- 3) $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O} (0,044\text{--}0,053 \text{ mm}) / \alpha\text{-PbO} (0,044\text{--}0,053 \text{ mm})$.
- 4) $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O} (0,060\text{--}0,080 \text{ mm}) / \alpha\text{-PbO} (0,060\text{--}0,080 \text{ mm})$.
- 5) $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O} (0,060\text{--}0,080 \text{ mm}) / \alpha\text{-PbO} (< 0,037 \text{ mm})$.
- 6) $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O} (< 0,037 \text{ mm}) / \alpha\text{-PbO} (0,060\text{--}0,080 \text{ mm})$.

2.3.5. $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO } 4/3 \text{ M,}$ tamaño de grano de ambos productos $< 0,037 \text{ mm}$.

2.3.6. $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-PbO } 1/1 \text{ M.}$ Se han preparado cuatro muestras en mezclas equimoleculares, pero con los siguientes tamaños de grano:

- 1) $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O} (< 0,037 \text{ mm}) / \beta\text{-PbO} (< 0,037 \text{ mm})$.
- 2) $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O} (0,037\text{--}0,044 \text{ mm}) / \beta\text{-PbO} (0,037\text{--}0,044 \text{ mm})$.
- 3) $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O} (0,044\text{--}0,053 \text{ mm}) / \beta\text{-PbO} (0,044\text{--}0,053 \text{ mm})$.
- 4) $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O} (0,060\text{--}0,080 \text{ mm}) / \beta\text{-PbO} (0,060\text{--}0,080 \text{ mm})$.

2.3.7. $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / β - PbO 4/3 M, tamaño de grano de
ambos productos $< 0,037$ mm.

Todas las mezclas de sulfato de cobre pentahidratado se conservaron en pesasubstancias cerrados, pero no herméticamente.

3. E S T U D I O D E L A S M E Z C L A S

3.1. Mezclas de sulfato de cobre-óxido de plomo rojo.

3.1.1. $\text{SO}_4\text{Cu} / \alpha - \text{PbO}$ 1/1 M

3.1.1.1. Termogravimetría auxotérmica:

$V = 300^\circ/\text{h}$. Peso de muestra 298,0 mg.

El termograma (fig. 2) dibuja una línea horizontal ininterrumpida desde la temperatura ambiente a los 900°C : la difracción de rayos X indica que ya a los 800° la muestra está formada de PbSO_4 y CuO (Tabla I).

A partir de los 900°C , se registra una caída única hasta los 1075°C aproximadamente. El residuo, de color negro, sale de la termobalanza fundido. Está indicada que se trata verosímilmente de una mezcla de CuO y PbO , pues a esa temperatura el óxido de plomo funde. Y en efecto, la zona de la pérdida de peso coincide con la de la descomposición del SO_4Pb^* , además de que el cálculo termogravimétrico indica una pérdida de peso del 20,97^{**}, valor próximo al de la pérdida teórica en la reacción $\text{SO}_4\text{Pb} \longrightarrow \text{PbO} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$, que es del 20,88%.

* La temperatura de comienzo de la descomposición se aproxima a la dada por Duval (30). Al igual que este autor, no apreciamos ningún punto de inflexión en la caída, que indique la formación del sulfato básico $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ señalado por Margulis y Remizov (31).

** Calculada en relación al contenido de sulfatos en la muestra.

$\text{SO}_4 \text{ Cu}/\alpha - \text{PbO} \ 1/1\text{M}$
Peso de la muestra 298 mg.

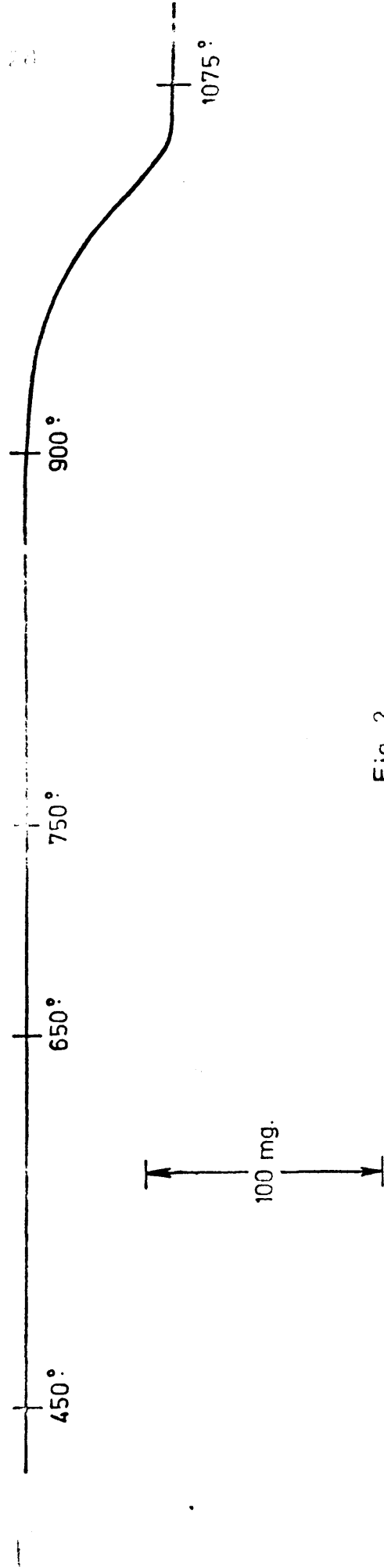
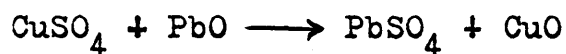


Fig. 2

TABLA I

| SO ₄ Cu/α -PbO 1:1M T : 800°C | | ASTM 5-0577 SO ₄ Pb | | ASTM 5-0661 CuO | |
|--|------------------|-----------------------------------|------------------|--------------------|------------------|
| dÅ | I/I ₁ | dÅ | I/I ₁ | dÅ | I/I ₁ |
| 5,336 | 5 | 5,381 | 3 | | |
| 4,226 | 86 | 4,26 | 87 | | |
| 3,790 | 56 | 3,813 | 57 | | |
| 3,504 | 22 | 3,622 | 23 | | |
| 3,450 | 34 | 3,479 | 33 | | |
| 3,317 | 86 | 3,333 | 86 | | |
| 3,201 | 67 | 3,220 | 71 | | |
| 2,995 | 100 | 3,001 | 100 | | |
| 2,748 | 41 | 2,773 | 35 | 2,751 | 12 |
| 2,684 | 46 | 2,699 | 46 | | |
| 2,605 | 10 | 2,618 | 8 | | |
| 2,513 | 22 | | | 2,52 | 100 |
| 2,396 | 19 | 2,406 | 17 | 2,32 | 96 |
| 2,313 | 21 | | | | |
| 2,271 | 20 | 2,276 | 20 | | |
| 2,228 | 7 | 2,235 | 5 | | |
| 2,184 | 8 | 2,193 | 7 | | |
| 2,154 | 25 | 2,164 | 26 | | |
| 2,120 | 8 | 2,133 | 5 | | |
| 2,060 | 85 | 2,067 | 76 | | |
| 2,021 | 56 | 2,028 | 48 | | |
| 1,967 | 22 | 1,973 | 21 | 1,959 | 3 |
| 1,894 | 5 | 1,905 | 3 | | |
| 1,872 | 7 | 1,879 | 6 | 1,866 | 25 |
| 1,787 | 17 | 1,793 | 15 | 1,778 | 2 |
| 1,735 | 8 | 1,741 | 8 | | |
| 1,696 | 18 | 1,703 | 16 | | |
| 1,650 | 8 | 1,656 | 7 | | |
| 1,617 | 19 | 1,621 | 19 | | |
| 1,606 | 13 | 1,611 | 10 | | |
| 1,566 | 7 | 1,571 | 6 | | |
| 1,489 | 17 | 1,493 | 15 | 1,505 | 20 |
| 1,464 | 10 | 1,467 | 7 | | |

Resulta, pues, evidente que la mezcla ha reaccionado totalmente según la reacción de intercambio



Lo que el estudio termogravimétrico no puede indicar es la temperatura a la cual tiene lugar esta - reacción, por producirse sin variación de masa.

3.1.1.2. Análisis térmico diferencial.

Se han obtenido curvas con dos velocidades distintas de calentamiento: 300°/h y 150°/h.

3.1.1.2.1 Con velocidad de calentamiento de 300°/h, la curva (fig. 3) presenta un pico único, exotérmico, entre los 500° y los 720°, grande y abierto, con un escalón netamente marcado entre los 575°-600° aproximadamente. El residuo sacado del horno a los 750° es de color negro, indicando la presencia de CuO.

La reacción de intercambio es, pues exotérmica, y, en estas condiciones experimentales, tiene lugar en el intervalo de temperaturas 500-720°.

Queda por explicar el escalón aparecido en el pico exotérmico. Suponiendo que podría indicar la concurrencia de fenómenos distintos, parcialmente solapados, y dado que sabemos, por otras experiencias: 1° que una

$\text{SO}_4\text{Cu}/\alpha - \text{PbO} \ 1/1\text{M}$
 $v = 300^\circ/\text{h}$

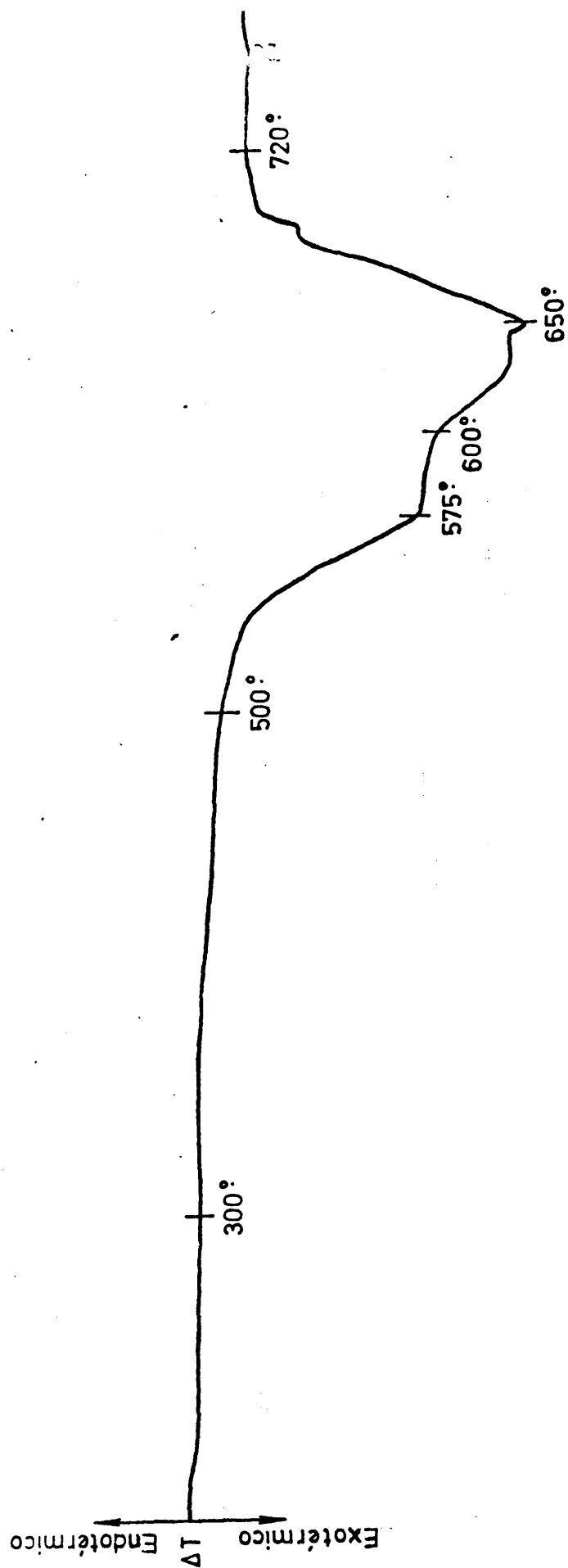


Fig. 3

mezcla de PbO y PbSO_4 forma $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ en una reacción rápida y endotérmica (fig. 4 *) y (32) (33); 2º que la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ del PbO tiene un pico endotérmico de ATD con el máximo a los 635º (34) y 3º que la disociación del CuSO_4 , también endotérmica, comienza a los 620º, (fig.5), podemos suponer de momento, que se trata de estos fenómenos (el 2º menos probable) siendo el escalón la resultante de estos distintos fenómenos.

De todos modos, constatamos desde ahora, que después del escalón, la curva sigue subiendo con una pendiente algo distinta a la que tenía antes del escalón: eso prueba que la reacción de intercambio transcurre, en adelante, en otras condiciones.

Para esclarecer el problema, hemos hecho dos difractogramas con muestras tomadas, respectivamente, a los 580º y los 625º C, o sea, en la mitad y al final del escalón (Tablas II y III).

El primer difractograma indica la presencia de los productos de partida, CuSO_4 y α - PbO , junto con los productos de la reacción, PbSO_4 y CuO . Lo que significa

* Curva hecha con una velocidad de registro mitad de la velocidad de las demás curvas de ATD. Como vemos, el pico endotérmico de formación del sulfato básico tiene su máximo a los 480º, es decir, antes del comienzo de la reacción exotérmica. Por tanto en la mezcla $\text{CuSO}_4 + \text{PbO}$ no puede haber todavía formación de $\text{SO}_4 \cdot \text{Pb} \cdot \text{PbO}$ al no existir aún PbSO_4 .

$\text{SO}_4\text{Pb}/\alpha\text{-PbO } 1/1\text{M}$
 $v = 300^\circ/\text{h.}$

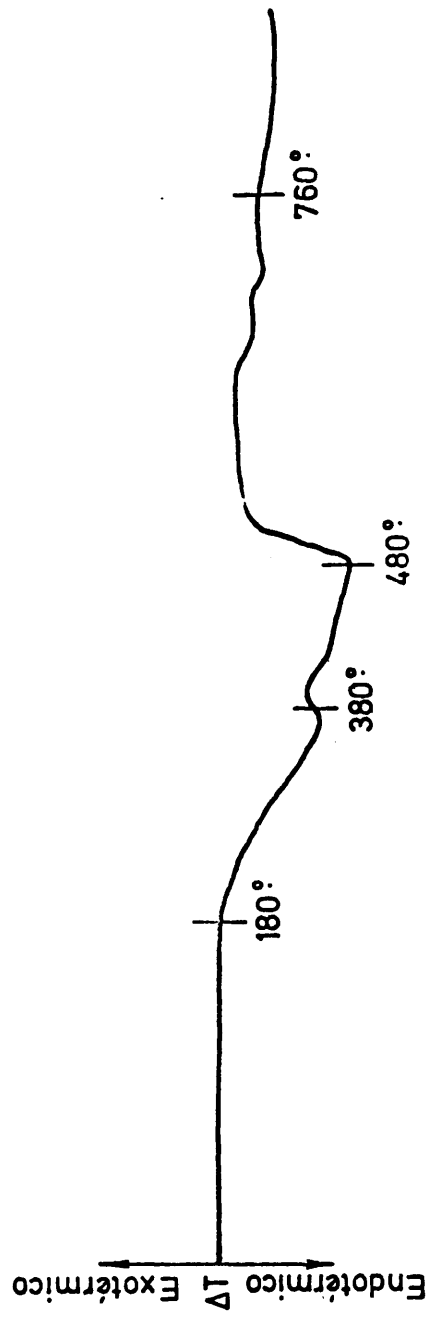


Fig. 4

$\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 $v = 300^\circ/\text{h.}$

Endotérmico
Exotérmico
 ΔT
400°

620°

750°

810°

34

Fig. 5

TABLA II

| SO ₄ Cu/α-PbO a 580°C | ASTM 5-0577 SO ₄ Pb | ASTM 15-775 SO ₄ Cu | ASTM 5-0661 CuO | ASTM -0561 PbO(αojo) | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|-------------------------|------------------|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 4,2547 | 62 | 4,26 | 87 | 4,187 | 75 |
| 4,1853 | 56 | | | | |
| 3,7999 | 31 | 3,813 | 57 | | |
| 3,6099 | 14 | 3,622 | 23 | | |
| 3,5490 | 78 | | | 3,549 | 100 |
| 3,4660 | 16 | 3,479 | 33 | | |
| 3,3298 | 73 | 3,333 | 86 | 3,346 | 4 |
| 3,2120 | 45 | 3,220 | 71 | | |
| 3,1068 | 100 | | | | |
| 3,0044 | 68 | 3,001 | 100 | | |
| 2,8562 | 12 | | | 2,862 | 2 |
| 2,8038 | 38 | | | | |
| 2,7526 | 20 | 2,773 | 35 | | |
| 2,6922 | 30 | 2,699 | 46 | | |
| | | | | | |
| 2,6129 | 67 | 2,618 | 8 | 2,616 | 95 |
| | | | | 2,611 | |
| | | | | | |
| 2,5163 | 34 | | | | |
| | | | | 2,530 | 49 |
| | | | | 2,523 | 100 |
| | | | | | |
| 2,4187 | 33 | 2,406 | 17 | 2,421 | 50 |
| | | | | 2,416 | |

TABLA II (Continuación)

| SO ₄ Cu/α -PbO a 580°C | ASTM 5-0577 SO ₄ Pb | ASTM 15-775 SO ₄ Cu | ASTM 5-0661 CuO | ASTM -0561 PbO(rojo) | |
|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|-------------------------|------------------|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 2,3155 | 32 | | 2,323 2,312 | | 96 30 |
| 2,2695 | 11 | | | | |
| 2,1547 | 18 | | | | |
| 2,0919 | 5 | 2,093 | 8 | | |
| 2,0593 | 47 | 2,027 | 4 | | |
| 2,0282 | 30 | 1,971 1,963 | 10 16 | 1,988 | 8 |
| 1,9713 | 20 | | | | 8 |
| 1,8714 | 30 | | | 1,866 | 25 |
| 1,7892 | 10 | | | 1,872 | 37 |
| 1,7730 | 16 | 1,7749 | 30 | 1,778 1,714 | 2 8 |
| 1,6998 | 10 | | | | |
| 1,6732 | 29 | 1,6740 | 12 | 1,675 | 24 |
| 1,6200 | 13 | | | | |

TABLA III

SO₄ Cu/α -PbO
a 6252C

ASTM 5-0577
SO₄Pb

ASTM 6-0275
SO₄Pb.PbO

ASTM 5-0661
CuO

| d _h | I/I _l | dA | I/I _l | dA | I/I _l | dA | I/I _l |
|----------------|------------------|-------|------------------|------|------------------|-------|------------------|
| 4,2588 | 89 | 4,26 | 87 | | | | |
| 3,8064 | 53 | 3,813 | 57 | | | | |
| 3,6926 | 5 | | | 3,67 | 80 | | |
| 3,6186 | 22 | 3,622 | 23 | | | | |
| 3,4700 | 27 | 3,479 | 33 | 3,47 | 10 | | |
| 3,3332 | 100 | 3,333 | 86 | 3,33 | 100 | | |
| 3,2097 | 59 | 3,220 | 71 | | | | |
| 3,0024 | 89 | 3,001 | 100 | | | | |
| 2,9617 | 18 | | | 2,95 | 100 | | |
| 2,8518 | 13 | | | 2,84 | 30 | | |
| 2,7658 | 35 | 2,773 | 35 | | | 2,76 | 12 |
| 2,6938 | 57 | 2,699 | 46 | | | | |
| 2,6173 | 13 | 2,618 | 8 | | | | |
| 2,5265 | 42 | | | | | 2,530 | 49 |
| | | | | | | 2,523 | 100 |
| 2,4037 | 20 | 2,406 | 17 | 2,42 | 70 | | |
| 2,3206 | 39 | | | 2,34 | 5 | 2,323 | 96 |
| | | | | | | 2,312 | 30 |

TABLA III (Continuación)

| SO ₄ Cu/α -PbO a 625°C | | ASTM 5-0577 SO ₄ Pb | | ASTM 6-0275 SO ₄ Pb.PbO | | ASTM 5-0661 CuO | |
|--------------------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|---------------------------------------|------------------|--------------------|------------------|
| dA | I/I _L | dA | I/I _L | dA | I/I _L | dA | I/I _L |
| 2,2711 | 22 | 2,276 | 20 | 2,26 | 12 | | |
| 2,2344 | 4 | 2,235 | 5 | 2,22 | 10 | | |
| 2,1938 | 5 | 2,193 | 7 | | | | |
| 2,1271 | 3 | 2,133 | 5 | | | | |
| 2,0646 | 76 | 2,067 | 76 | 2,05 | 40 | | |
| 2,0308 | 51 | 2,031 | 34 | | | | |
| | | 2,028 | 48 | | | | |
| 1,9713 | 21 | 1,973 | 21 | 1,96 | 12 | 1,959 | 3 |
| 1,9038 | 4 | 1,905 | 3 | 1,91 | 15 | | |
| 1,8671 | 10 | 1,879 | 6 | | | 1,866 | 25 |
| 1,8433 | 5 | | | 1,84 | 50 | 1,866 | 25 |
| 1,7905 | 13 | 1,793 | 15 | | | 1,778 | 2 |
| 1,7381 | 8 | 1,741 | 8 | 1,72 | 10 | | |
| 1,7013 | 15 | 1,703 | 16 | | | 1,714 | 8 |
| 1,6502 | 7 | 1,656 | 7 | 1,67 | 15 | | |
| 1,6202 | 15 | 1,621 | 19 | | | | |
| 1,6104 | 11 | 1,611 | 10 | | | | |

que la reacción está en curso. Existen también dos líneas la $3,6836 I/I_1 = 6$ y la $2,9625 I/I_1 = 11$, que coinciden, respectivamente, con la $3,67 I/I_1 = 80$ y la $2,95 I/I_1 = 100$ del $PbSO_4 \cdot PbO$, indicando el comienzo de la formación del monoxisulfato de plomo.

En el 2º difractograma, como era de esperar, no hay rastro de β - PbO , de modo que se debe desechar definitivamente la hipótesis de una transformación cristalina, del PbO . En cambio, se constata la presencia de $PbSO_4$ y CuO (que corresponden a la reacción de intercambio en gran parte ya concluida) y, junto a ellos, $PbO \cdot PbSO_4$, compuesto éste, que necesita todavía una aportación de SO_3 para transformarse en $PbSO_4$. Ya no se detecta $CuSO_4$. Lo que nuestro difractograma no puede indicarnos es si, en este punto, hay SO_3 gaseoso: es lo que nos esclarecerá el horno-aspirador en 3.1.4.

3.1.1.2.2. Con velocidad de calentamiento de $150^\circ/h$, la curva ATD (fig. 6) presenta también un pico único y exotérmico, entre 445° y 655° , todavía más abierto que el anterior. No es de extrañar, porque es sabido que las velocidades de calentamiento más pequeñas tienen por efecto el que los fenómenos aparezcan en ATD a temperaturas más bajas que las registradas con mayores velocidades.

$\text{SO}_4\text{Cu} / \alpha - \text{PbO} \ 1/1\text{M}$
 $v = 150^\circ \text{ h.}$

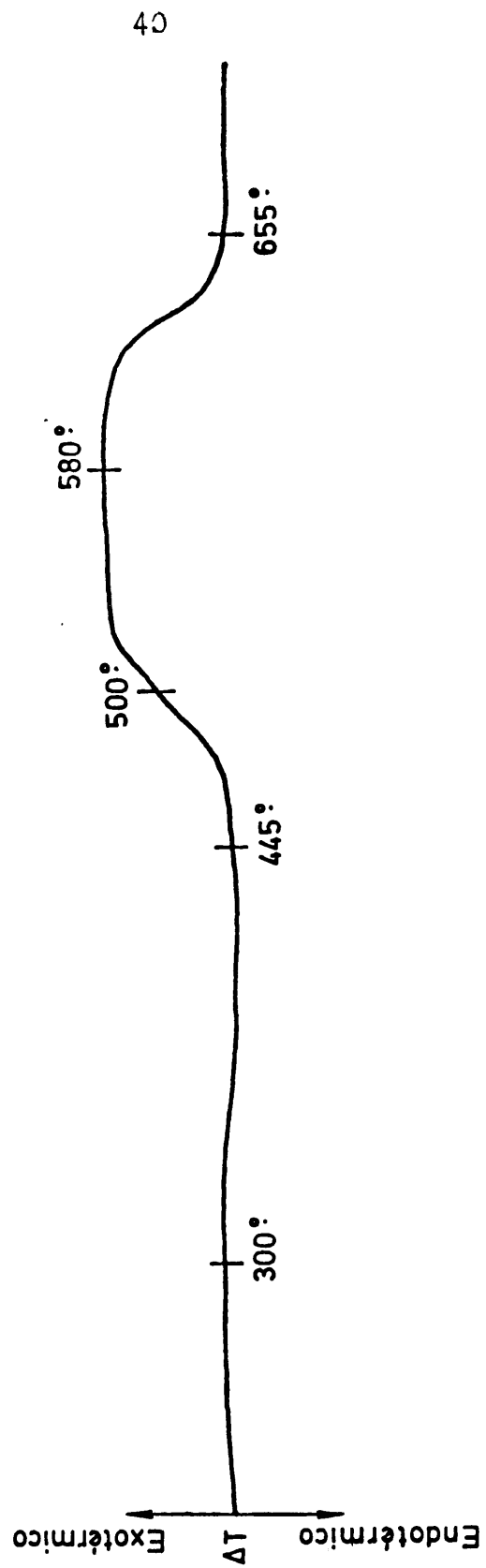


Fig. 6

Por otra parte -y eso es esencial- ya no se observa ningún escalón, a diferencia de la fig. 3. Esa desaparición es precisamente lo que buscábamos con una velocidad de calentamiento menor. En efecto, la temperatura final de la reacción es ahora más baja que la temperatura a la que se produciría el supuesto desprendimiento de SO_3 , que podría haber originado un escalón en la curva, al aumentar la velocidad de la reacción de intercambio.

3.1.1.3. Calor de reacción

El cálculo del calor de reacción se ha llevado a cabo a partir de los datos proporcionados por nuestro aparato de ATD. Las curvas se han hecho a la velocidad de calentamiento de $150^\circ/\text{h}$, por las razones expuestas en 3.1.1.2.2.

Para el calibrado se ha empleado K_2SO_4 , que presenta una transformación cristalina reversible (35), con calor de reacción conocido: $\Delta H = 2,57 \text{ Kcal/mol}$. Nos da un pico endotérmico de calentamiento de los 555° a los 600°C y un pico exotérmico de enfriamiento de 550° a 500°C .

El patrón se ha diluido con alúmina del mismo tamaño de grano ($< 0,037 \text{ mm}$).

El problema no se ha diluido, porque en los en-

sayos con dilución se obtenían picos con ΔT muy pequeños, lo que daba lugar a poca precisión en el cálculo de las áreas. Por otra parte, como no se observan desviaciones de la línea base ni antes ni después del pico de reacción, el error debido a la diferencia de capacidad calorífica entre problema y muestra de referencia es prácticamente despreciable.

Se han hecho dos determinaciones con dos muestras distintas, tanto del patrón como del problema.

El área del pico se determinó trazando la curva sobre papel vegetal de densidad uniforme y previamente determinada y recortando el área inscrita. Para cada pico se recortaron 4 áreas, que posteriormente se pesaron en una balanza analítica, tomándose la media calculada según la regla 2,5 d.

Peso en mg.: 229,9; 228,2; 227,0; 223,6. Utilizando la regla anterior se obtiene como valor medio:

228,4 mg.

Cada cm^2 de este papel vegetal pesa 9,1 mg.

Patrón: K_2SO_4

| Ensayo | Peso muestra mg. | % K_2SO_4 | milimoles K_2SO_4 | Peso pico mg | Peso pico milimol |
|--------|---------------------|---------------------------|--------------------------------------|-----------------|----------------------|
| 1 | 593,7 | 50,00 | 1,70 | 20,6 | 12,1 |
| 2 | 676,0 | 49,97 | 1,94 | 24,0 | 12,4 |

Los valores de los pesos de los picos representados son la media calculada, según la regla 2,5 d, a partir de los pesos siguientes:

Ensayo nº 1

20,5 mg

20,7 "

20,1 "

20,8 "

 20,6 mg
Ensayo nº 2

24,2 mg

23,1 "

24,0 "

23,7 "

 24,0 mg.

Se han rechazado pues, los valores siguientes: 20,1 y 23,1, respectivamente.

Mezcla $\text{SO}_4\text{Cu}/\alpha$ -PbO 1/1 M

| <u>Ensayo</u> | <u>Peso muestra</u> <u>mg</u> | <u>milimoles</u> <u>mezcla</u> | <u>Peso pico</u> <u>mg</u> | <u>Peso pico</u> <u>milimol</u> |
|---------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 835,9 | 2,18 | 321,3 | 147,4 |
| 2 | 792,3 | 2,06 | 290,8 | 141,2 |

Los valores de los pesos de los picos son la media calculada, según la regla 2,5 d, a partir de los pesos siguientes:

Ensayo nº 1

319,3 mg

314,1 "

322,0 "

322,5 "

 321,3 mg
Ensayo nº 2

289,1 mg

291,7 "

291,6 "

296,1 "

 290,8 mg.

Se han rechazado los valores siguientes: 314,1 del 1^{er} ensayo y 296,1 del 2^o.

Calor de reacción

Calculando la relación entre el peso medio por milimol de la mezcla y el peso medio por milimol del patrón y multiplicando por el calor de transformación del K_2SO_4 , se tienen 4 valores de ΔH , representados en la tabla IV

TABLA IV

| ΔH K cal/mol | d_i | d_i^2 |
|-------------------------|-------------|---------------------|
| 31,3 | 1 | 1 |
| 30,6 | 0,3 | 0,09 |
| 30,0 | 0,3 | 0,09 |
| 29,3 | 1 | 1 |
| $\Delta H_m = 30,3$ | $d_m = 0,6$ | $\sum d_i^2 = 2,13$ |

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n - 1}} = 0,8$$

Por tanto el calor de la reacción de intercambio $\text{CuSO}_4/\alpha\text{-PbO}$ 1/1 M es

$$\Delta H = 30,3 \pm 0,8 \text{ K cal/mol}$$

3.1.1.4. Horno-aspirador

3.1.1.4.1. Dos muestras de 500 mg. cada una, colocadas en una capa de unos 2 mm de espesor sobre el fondo del crisol, se han calentado a la velocidad de $300^\circ/\text{h}$ hasta

750°, temperatura para la cual, según hemos visto en la curva de ATD de la fig. 2, la reacción está ya terminada.

Con una de las muestras, hubo una fuerte corriente de aire pasando a través de la capa de muestra, durante todo el calentamiento, y con la otra no.

En cada uno de los residuos de la calcinación se hizo posteriormente la determinación de sulfatos: el análisis ha consistido en hacer un termograma del residuo ($\text{CuO} + \text{SO}_4\text{Pb}$) hasta 1150°, temperatura para la cual está terminada la descomposición del sulfato de plomo, y calcular la pérdida correspondiente al desprendimiento de $\text{SO}_2 + \text{O}_2$.

Los resultados han sido los siguientes:

- muestra calcinada sin corriente: 20,97 % *
- muestra calcinada con corriente: 17,95% (pérdida de peso media de tres determinaciones).

La pérdida de la muestra calcinada con corriente representa el 85,5% de la pérdida de la muestra calcinada sin corriente, es decir, su contenido en sulfato de plomo es menor del teórico, debido a la pérdida del SO_3 gaseoso, que ha sido arrastrado por la corriente de aire.

* El valor teórico de esta pérdida es 20,88 %.

La reacción entre el SO_4Cu y el $\alpha\text{-PbO}$ se verifica, pues, en estas condiciones experimentales, casi enteramente en estado sólido y solo un 15% aproximadamente corresponde a la reacción $\text{SO}_3(\text{g})/\alpha\text{-PbO}(\text{s})$.

La razón es obvia: según la curva de ATD de la fig 2, el máximo del pico de reacción se encuentra a los 640° aproximadamente y, por otra parte, la descomposición del CuSO_4 se inicia sobre los 620° (fig. 3) . Es decir, la reacción de cambio no ha terminado completamente todavía, cuando se ha alcanzado la temperatura de disociación del SO_4Cu .

3.1.1.4.2. Se han llevado a cabo nuevas experiencias operando en la misma forma indicada más arriba pero variando únicamente la velocidad y la temperatura final de calentamiento: respectivamente, 150°/h y 700°.

Ahora, como cabía esperar, el análisis termogravimétrico de las muestras calcinadas con y sin corriente dan valores idénticos para la pérdida de SO_3 :

- muestra calcinada sin corriente: 20,97 %
- muestra calcinada con corriente: 21,1 %

Lo que quiere decir que, si la experiencia se lleva a cabo en condiciones adecuadas, la reacción de cambio $\text{CuSO}_4/\alpha\text{-PbO}$ es una reacción sólido-sólido enteramente.

3.1.2. $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha - \text{PbO}$ 1/1 M

En cuanto a su comportamiento, las seis muestras distintas preparadas se pueden agrupar del modo siguiente:

Grupo A: muestras 1) 2) 3) y 5); es decir, las muestras de tamaño de grano pequeño, desde $< 0,037$ mm al comprendido entre $0,044$ mm y $0,053$ mm. También queda incluida en este grupo la muestra en la que el $\alpha - \text{PbO}$ tiene tamaño de grano $< 0,037$ mm, mientras el $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, tiene tamaño de grano grande, el comprendido entre $0,080$ mm y $0,060$ mm.

Grupo B: muestras 4) y 6); es decir, la muestra de tamaño de grano comprendido entre $0,080$ y $0,060$ mm. así como la preparada con $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} < 0,037$ mm y $\alpha - \text{PbO}$ comprendido entre $0,080 - 0,060$ mm.

Con todas las muestras del grupo A, se observó el mismo fenómeno: la mezcla se humedecía poco después de preparada

El tiempo transcurrido entre la preparación de la mezcla y la aparición de este fenómeno era algo mayor al aumentar el tamaño de grano (de menos de $1/2$ h, para el tamaño de grano $< 0,037$ mm, a 1 h. para el comprendido entre $0,044$ y $0,053$ mm.

Posteriormente se fué produciendo generalmente un cambio de color: la mezcla azul y rojo inicialmente se tornó verdosa homogéneamente, a excepción de la de tamaño de grano comprendido entre entre 0,044 y 0,053mm que si bien se humedeció no sufrió un cambio de color sensible.

Las muestras del grupo B no sufren ninguna alteración aparente con el tiempo.

Se observan perfectamente las dos fases separadas, pues cuando la mezcla, una vez preparada, se deja en reposo, el polvo rojo se deposita en el fondo del pesasubstancias, y el azul queda por encima.

3.1.2.1. Grupo A

Aparentemente, pues, en las muestras de este grupo se produce una reacción entre los componentes de la mezcla, a temperatura ambiente, reacción que hemos tratado de identificar haciendo el estudio térmico y roentgenográfico de la mezcla a distintos tiempos desde su preparación.

Las muestras estudiadas han sido múltiples. De todas ellas reproduciremos a continuación solamente unas cuantas, las suficientes para poner de manifiesto la evolución sufrida por la mezcla.

También se ha efectuado, con el mismo fin, el estudio roentgenográfico de la mezcla a distintas temperaturas, además de la ambiente, escogidas según puntos singulares resultantes del comportamiento térmico, seguido por análisis térmico diferencial.

3.1.2.1.1. Termogravimetría auxotérmica

a) En la fig. 7 está representado el termograma obtenido de una muestra tomada de la mezcla a los dos días de su preparación. Se trata de una mezcla en la que los dos componentes tienen un tamaño de grano $< 0,037$ mm.

Si comparamos este termograma con el de la fig. 8, correspondiente a una muestra de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, vemos que existe una cierta semejanza en la zona correspondiente a la deshidratación; se observan los mismos dos escalones, pero deformados ligeramente. El primer escalón con una pérdida teórica del 19,28% *, representa aquí una pérdida de solo 19,0 %; el segundo escalón, de 5,0 %, debería tener el valor de 4,82%.

Esto hecho indica que la presencia del óxido de plomo rojo produce, por lo menos, la deshidratación del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a la temperatura ambiente.

* Calculado sobre el peso de $\text{SO}_4\text{Cu} + \text{PbO}$

$\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}/\alpha\text{-PbO } 1/1\text{M}$
a los 2 días de preparación de la mezcla
Peso de la muestra 378,1 mg.

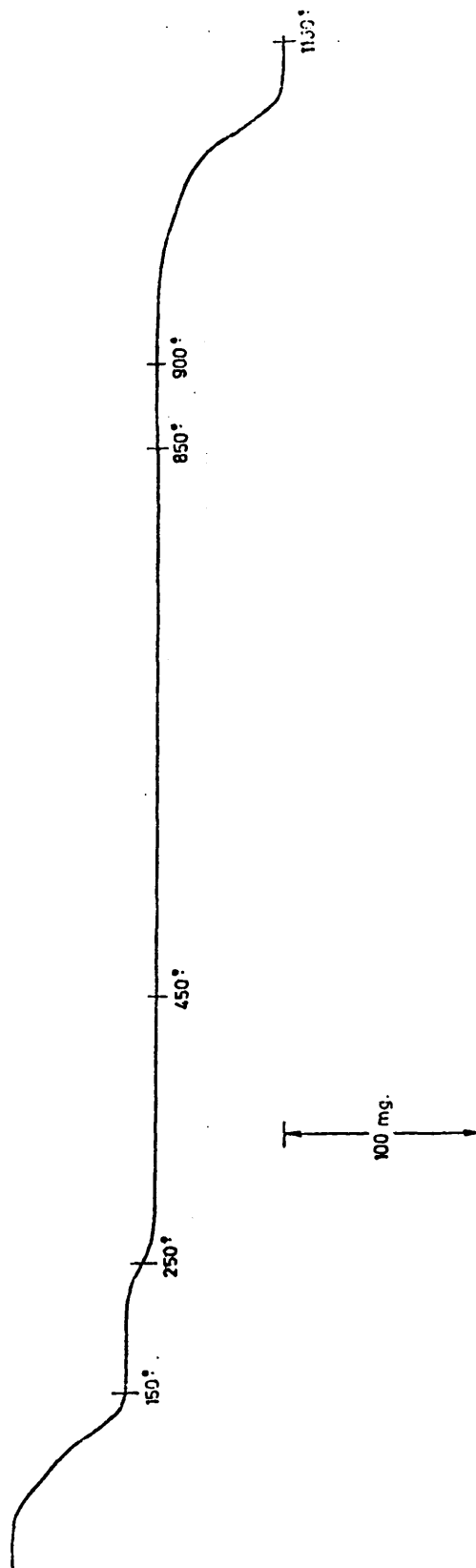


Fig. 7



$v = 300^\circ\text{h.}$

Peso de la muestra 336 mg.

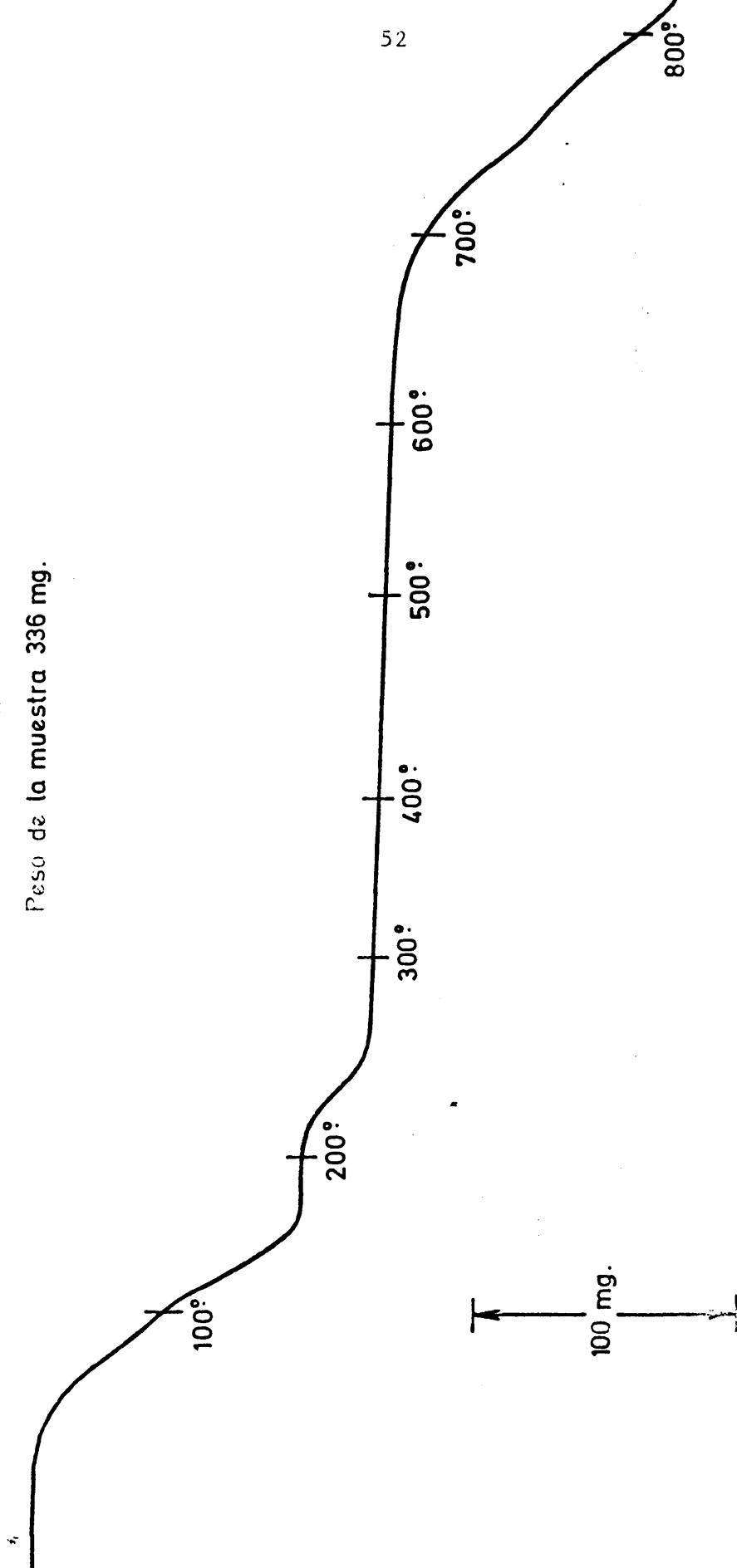


Fig. 8

La semejanza entre ambos termogramas desaparece a partir de los 500°.

Por una parte, no hay caída alguna en la zona de descomposición del SO_4Cu . Por otra parte, hay una caída en el intervalo 910°-1150°C, que no existe en la curva de disociación del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Esto nos confirma que hay reacción entre los componentes, producida, bien a la temperatura ambiente, bien como consecuencia del calentamiento de la mezcla a temperaturas superiores a las de deshidratación del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

b) En la fig. 9 encontramos representado el termograma de la misma muestra, obtenido a los 10 días de preparación de la mezcla (se reproduce únicamente la zona de temperaturas de la ambiente a los 600°, es decir, de la deshidratación).

Comparada con la correspondiente al $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se observa una deformación completa de sus escalones.

Hay una primera caída desde la temperatura ambiente a los 100° y después de un pequeñísimo tramo horizontal la caída continúa prolongándose sin solución de continuidad hasta los 450° aproximadamente. Esta pérdida total es del 21,0 % mientras el teórico para la deshidratación completa del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ es de 24,10 %.

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha - \text{PbO} \ 1/1\text{M}$
a los 10 días de la preparación de la mezcla
 $v = 300^\circ \text{h.}$

Peso de la muestra 354 mg.

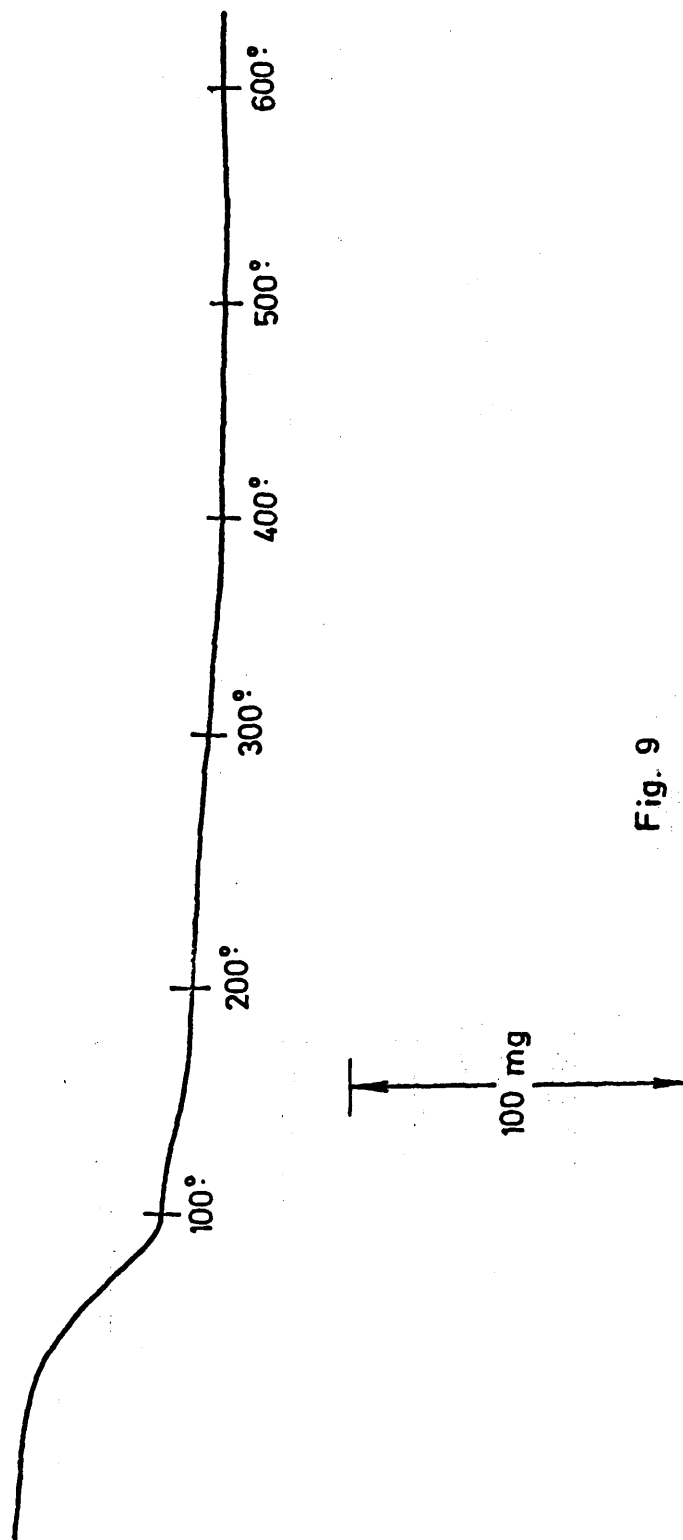


Fig. 9

Se confirma pues, la pérdida de agua por parte del sulfato de cobre ya vista en el termograma anterior.

Por otra parte, la pérdida hasta los 100° es de 15,1% mientras la pérdida para el paso de pentahidratado a monohidratado teóricamente es del 19,28 % . Por tanto, al mismo tiempo que en la primera pérdida hay una disminución respecto a la teórica del 4% aproximadamente, en la segunda hay un incremento del 1,1 % (5,95 % en vez de 4,82 %). Esto parece indicar que el fenómeno no es solamente la deshidratación del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sino algo más complejo puesto que hay un aumento en las pérdidas de peso a temperaturas más altas.

c) A los 72 días de preparada la mezcla se obtuvo el termograma de la fig.10. En él se aprecia una primera caída, que comienza a la temperatura ambiente y acaba antes de los 100° (corresponde al desprendimiento del agua que está humedeciendo la muestra); después de un tramo horizontal hasta los 200° aproximadamente, comienza una segunda caída que acaba a los 500° y que representa una pérdida de peso del 3,9 % [¶] ; un segundo tramo horizontal se extiende desde esta última temperatura

[¶] Calculada en relación al contenido de sulfatos. Más adelante, en 3.1.2.1.3., veremos que la reacción, que sufre la mezcla a temperatura ambiente, conduce a la formación de brochantita. Por otra parte, en

$\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO } 1/1\text{M}$
a los 72 días de pre, aración de la mezcla
Peso de la muestra 397,3 mg.

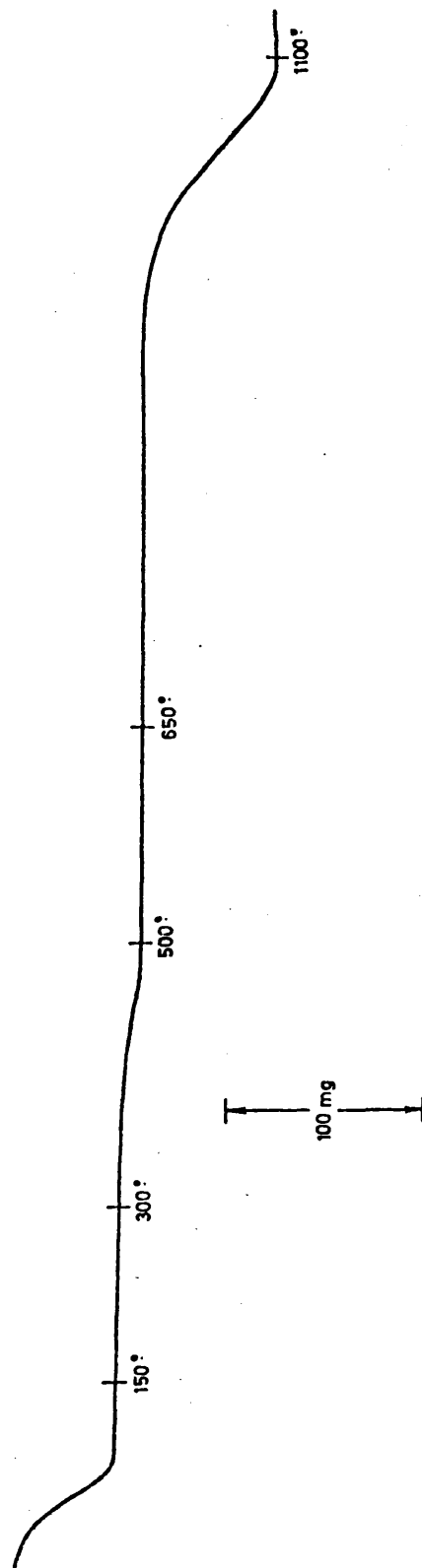


Fig. 10

hasta los 915°, comenzando entonces la tercera y última caída, que termina a los 1100° y tiene una pérdida de peso del 21,5 %. *.

d) Por último, en la fig.11, hemos reproducido el termograma de la mezcla a los 9 1/2 meses de su preparación.

Con respecto al anterior, este termograma se diferencia únicamente en la desaparición del agua de humedad.

Se observa una primera caída entre los 200-475° con una pérdida de peso del 5,4%, y una segunda entre los 900°-1200°, con pérdida del 21,4 %.

Dentro de la primera caída se aprecia un punto de inflexión a los 325°.

Resulta, pues, que mientras que la segunda pérdida de peso se mantiene constante, en la primera hay un aumento de algo más del 1,5 %, lo que se explicará más tarde.

Con los cuatro termogramas reproducidos vemos claramente la evolución que la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO}$ 1/1 M sufre a la temperatura ambiente, en función del tiempo.

3.1.3., hacemos un estudio detallado del comportamiento térmico de este compuesto. Veremos entonces que su curva termogravimétrica es muy semejante a la que estamos detallando aquí. La pérdida de peso correspondiente a la deshidratación de la brochantita, habida cuenta de su proporción en esta mezcla, sería teóricamente del 3,5%.

$\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO}$ 1/1M
a los 9 1/2 meses de preparación de
la mezcla
Peso de la muestra 780,9 mg.

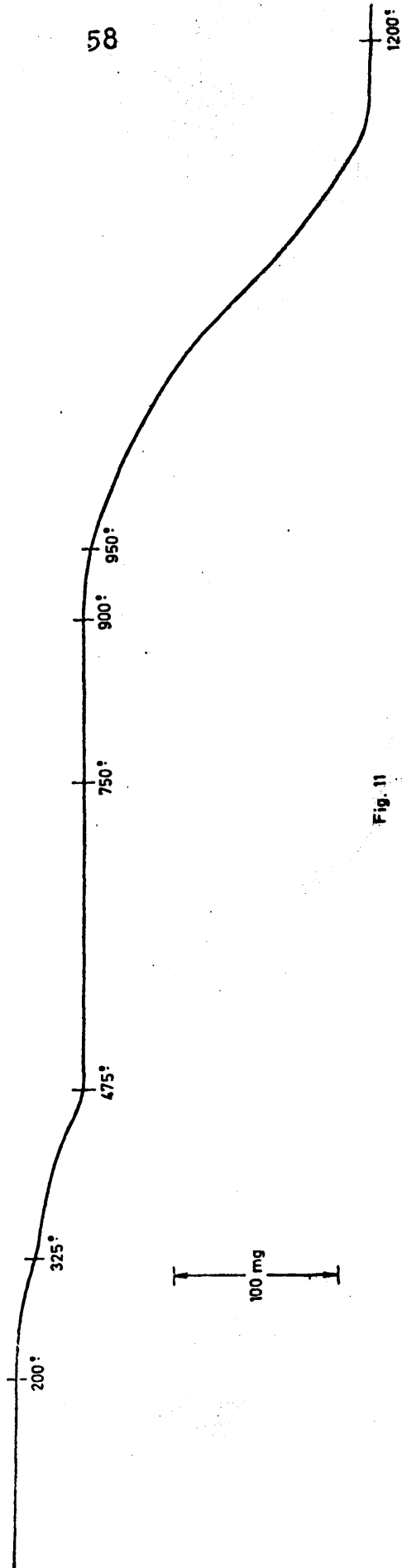


Fig. 11

3.1.2.1.2. Análisis térmico diferencial

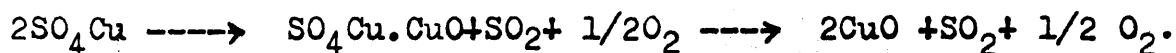
Las curvas de ATD, que reproducimos a continuación, llevadas a cabo sobre la misma muestra y a las mismas fechas que las curvas termogravimétricas precedentes, confirman plenamente los resultados termogravimétricos.

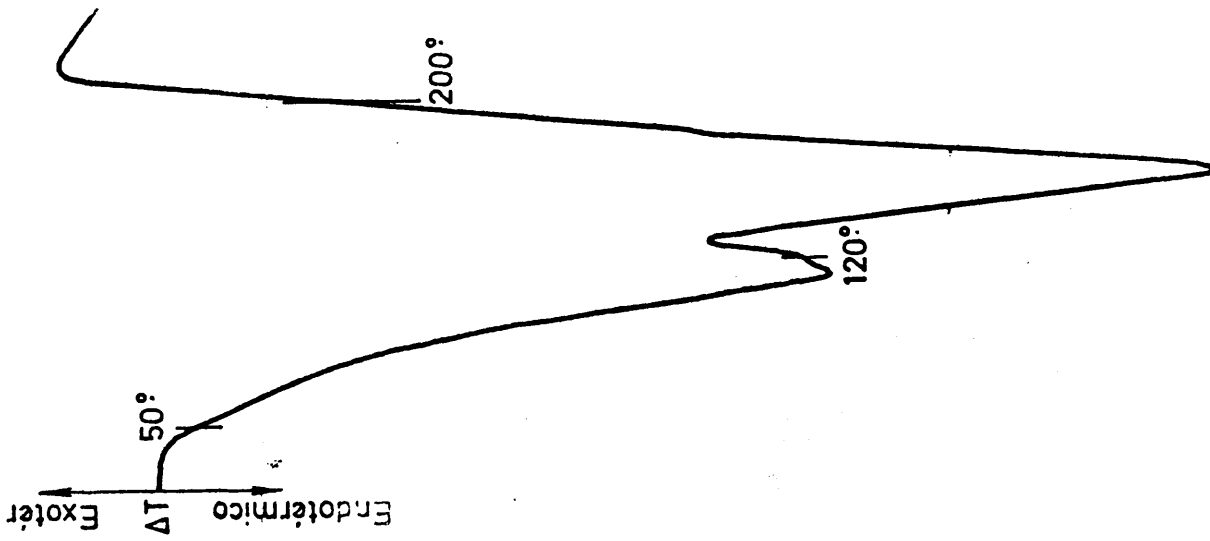
a) En la fig. 12 aparece la curva obtenida a los dos días de preparada la mezcla. Comparada con la curva del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (fig. 13) se ve la analogía existente entre ambas en la zona de deshidratación.

No ocurre lo mismo a temperaturas superiores a 450° .

Mientras que en la curva del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no se aprecia ningún fenómeno entre los 450 y los 650° , en la de la mezcla aparece un gran pico exotérmico en el intervalo $450-700^\circ$.

E inversamente, en la curva de la mezcla no ocurre transformación alguna en el intervalo $700-900^\circ$, zona en la que tiene lugar la descomposición del SO_4Cu , que se manifiesta, en la curva del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por dos picos endotérmicos correspondientes a la disociación del sulfato de cobre en dos etapas sucesivas:





$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO}$ 1/1M
 a los 2 días de preparación de la mezcla
 $v = 300^\circ/\text{h}$.

Fig. 12

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 $v = 300^\circ \text{h.}$

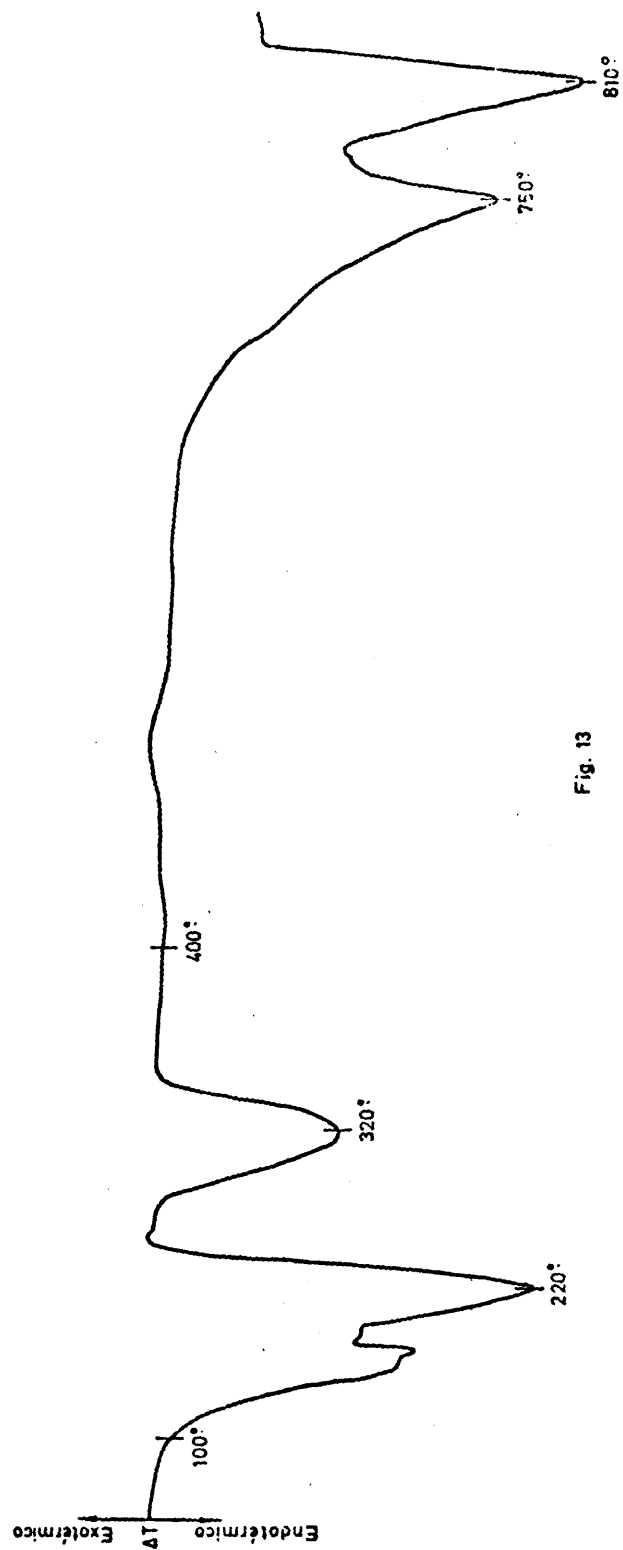


Fig. 13

b) En la fig. 14 encontramos la curva de ATD a los 10 días de preparación de la mezcla.

Se observa que la deshidratación del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ está completamente alterada, pues en vez de los tres picos endotérmicos aparecen sólo dos y al mismo tiempo, hay un adelantamiento en esta deshidratación que se produce a unos 60° menos.

Además aparece un pico endotérmico nuevo que comienza a los 220° y tiene un máximo a los 425° aproximadamente.

Por último, en el mismo intervalo de temperaturas que el pico exotérmico anterior, aparecen tres picos exotérmicos solapados, que parecen indicar distintas velocidades de reacción dentro del mismo fenómeno.

c) Curva de ATD a los 72 días de preparada la mezcla (fig. 15).

Hasta los 850°, temperatura final de la experiencia, se observan: un primer pico endotérmico, con el máximo a los 80°, que equivale a la primera caída del termograma y está debido a la pérdida del agua de humedad.

La segunda caída del termograma tiene aquí su equivalente en dos picos endotérmicos, uno, pequeñito

$\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO}$ 1/1M

a los 10 días de preparación de la mezcla

$v = 300^\circ/\text{h}$.

Endotérmico
 ΔT
Exotérmico

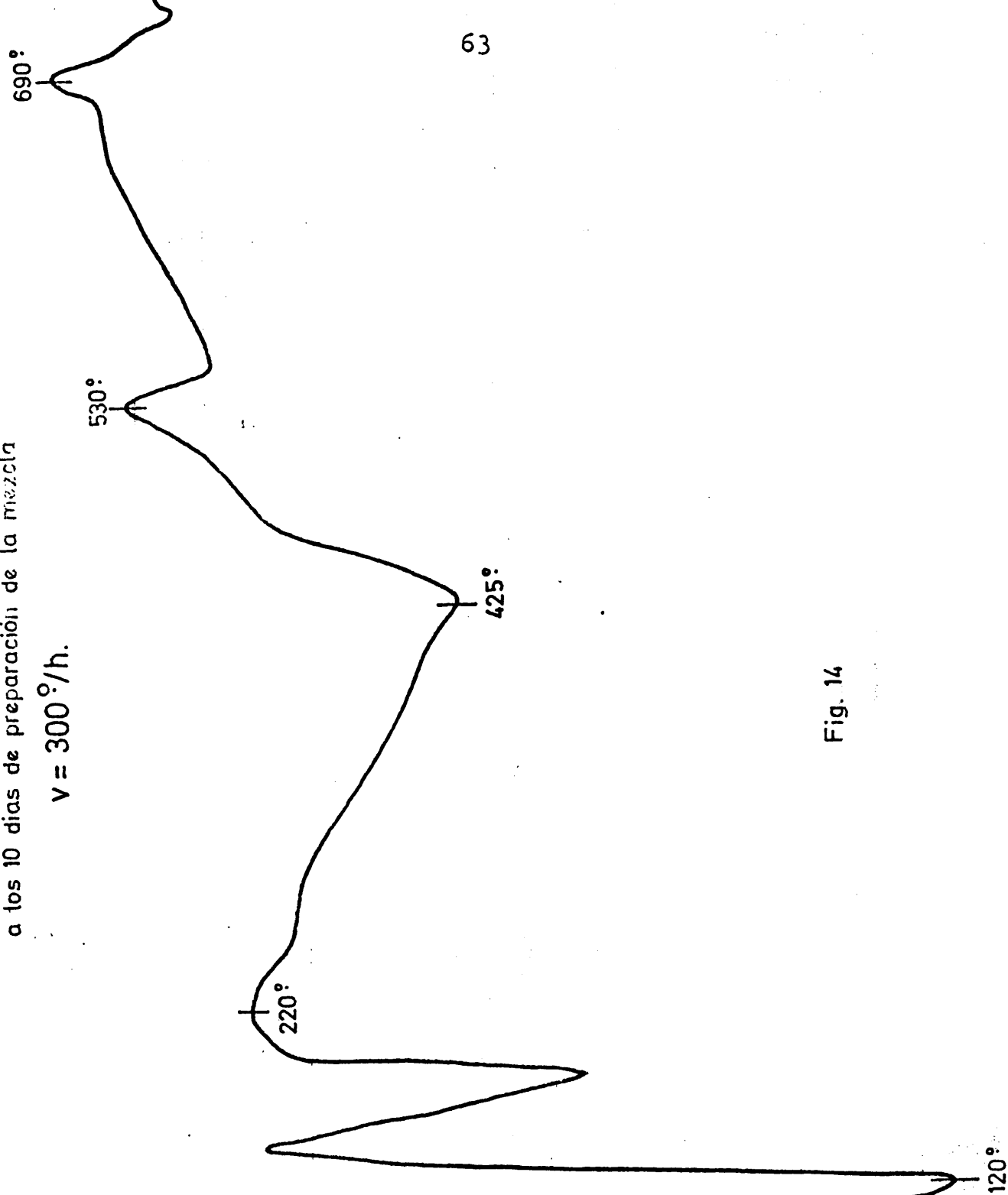


Fig. 14

$50\% \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2 / 50\% \text{PbCl}_2$
 a los 12 días de preparación de la mezcla
 $v = 300^\circ/\text{h}$.

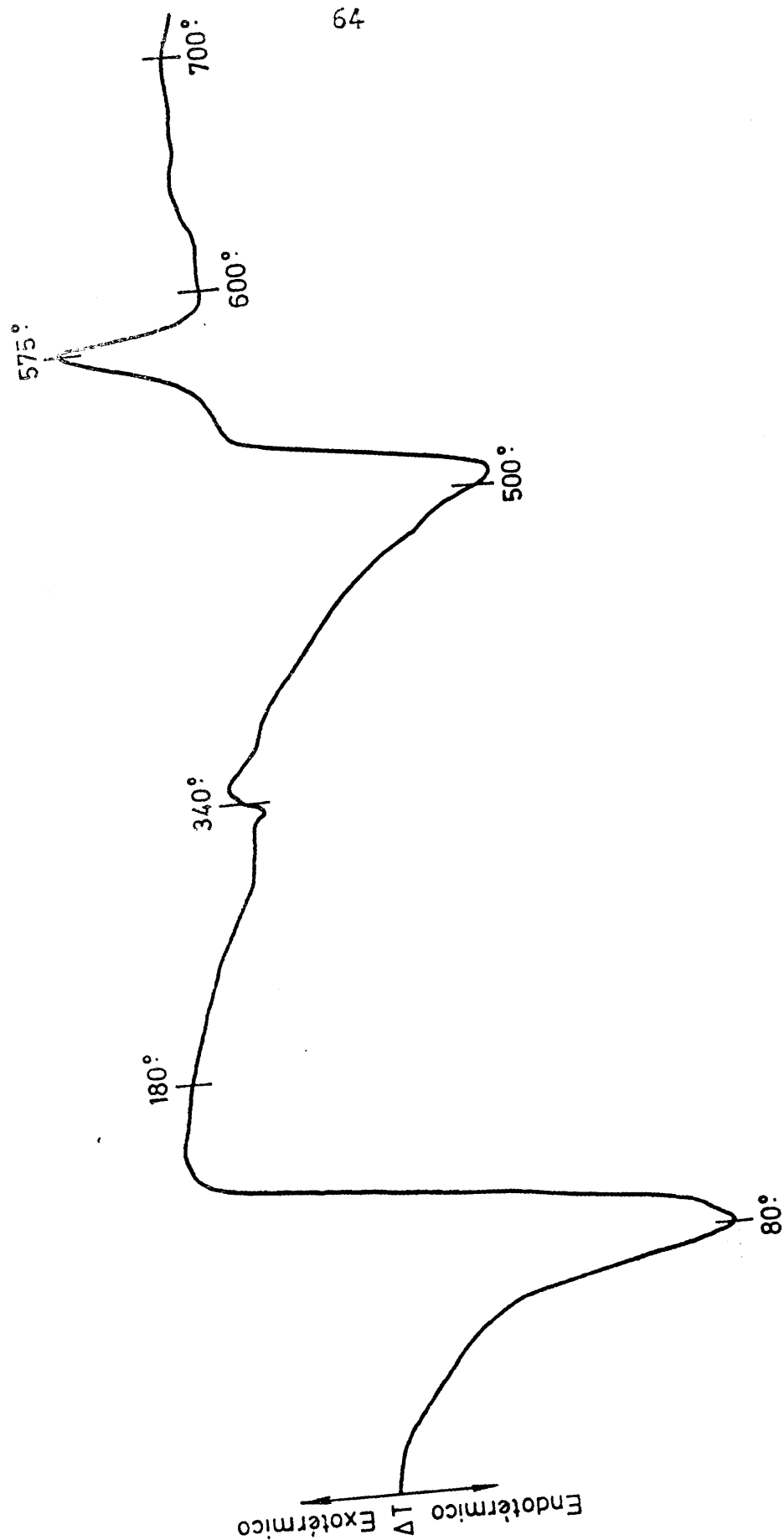


Fig. 15

con el máximo a los 340° y otro, muy grande a los 500°.

Por último, un pico exotérmico con el máximo a los 575°, sin equivalente en el termograma.

d) En la fig. 16 reproducimos la curva de ATD de la misma mezcla, a los 9 1/2 meses de preparada.

La diferencia entre esta curva y la de la fig. 15 radica en la desaparición del pico del agua de humedad y en un incremento considerable del pequeño pico a los 340°, que aquí se ha transformado en un gran pico con máximo a los 380°.

3.1.2.1.3. Roentgenografía

3.1.2.1.3.1. Muestras de distinto grado de evolución a temperatura ambiente.

En este estudio, se ha empleado la mezcla, de tamaño de grano $< 0,037$ mm, usada en el estudio térmico, ya descrito.

a) El primer difractograma se obtuvo a los 5 días de preparada la mezcla (Tabla V).

Como puede verse junto al $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\alpha\text{-PbO}$ existe SO_4Pb , justificándose con ellos el diagrama casi enteramente a excepción de tres líneas de poca intensidad que corresponden al $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

$\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}/\alpha - \text{PbO}$ 1/1M

a los 9 1/2 meses de preparacion de la mezcla

$v = 300^\circ/\text{h}$.

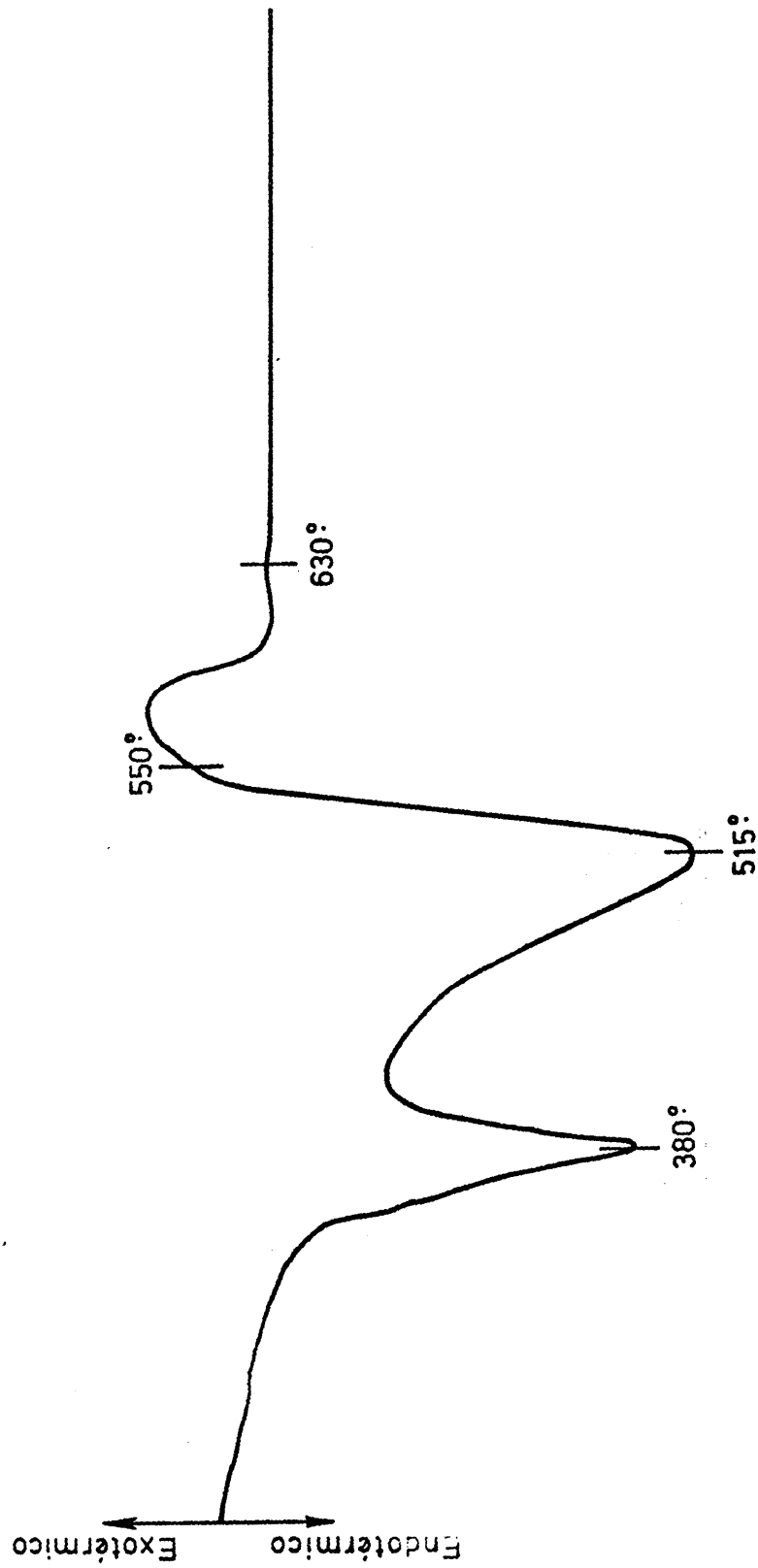


Fig. 16

TABLE V

[illegible]

TABLA V (Continuación)

| $\text{SO}_4\text{Cu.5H}_2\text{O}/\alpha$ 5 días | PbO | l/lm | ASTM $\text{SO}_4\text{Cu.5H}_2\text{O}$ | ASTM 11-646 I/I_1 | d(A) | ASTM 5-056 PbO | ASTM 5-056 rojo | d(A) | I/I_1 | ASTM 5-0577 SO Pb_4 | d(A) | I/I_1 | ASTM 12-262 $\text{Cu.SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
|--|----------------|----------------|---|-------------------------------|-------|----------------------------|-----------------------------|------|----------------|---------------------------------|----------------|----------------|--|
| d(A) | I/I_1 | I/I_1 | d(A) | I/I_1 | d(A) | d(A) | I/I_1 | d(A) | I/I_1 | d(A) | I/I_1 | d(A) | I/I_1 |
| 2,9539 | 10 | 3 | 2,97 | 3 | | | | | | | | | |
| 2,9070 | 9 | 11 | 2,904 | 11 | | | | | | | | | |
| 2,8823 | 17 | 3 | 2,880 | 3 | | | | | | | | | |
| 2,8245 | 20 | 40 | 2,824 | 40 | | | | | | | | | |
| 2,8142 | 23 | | | | 2,809 | 62 | | | | | | | |
| 2,7559 | 57 | 20 | 2,7788 | 20 | | | | | | 2,773 | 35 | | |
| | | 50 | 2,749 | 50 | | | | | | | | | |
| 2,6969 | 27 | 9 | 2,687 | 9 | | | | | | 2,699 | 46 | | |
| 2,6611 | 6 | 40 | 2,662 | 40 | | | | | | | | | |
| 2,6136 | 5 | 3 | 2,639 | 3 | | | | | | 2,618 | 8 | | |
| 2,5851 | 8 | 5 | 2,582 | 5 | | | | | | | | | |
| 2,5135 | 13 | 5 | 2,528 | 5 | 2,510 | 18 | | | | | | | |
| 2,4326 | 23 | 7 | 2,436 | 7 | | | | | | 2,406 | 17 | | |
| 2,4086 | 15 | 9 | 2,405 | 9 | | | | | | | | | |
| 2,3474 | 5 | 9 | 2,359 | 9 | | | | | | 2,355 | 1 | | |
| | | 5 | 2,333 | 5 | | | | | | | | | |
| 2,3098 | 6 | 5 | 2,3040 | 5 | | | | | | | | | |
| 2,2794 | 11 | 3 | 2,280 | 3 | | | | | | 2,276 | 20 | | |
| 2,1616 | 18 | 1 | 2,179 | 1 | | | | | | 2,164 | 26 | | |
| | | | 2,140 | | | | | | | | | | |

TABLE 1 (Continuación)

| $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}/\alpha$ -PbO | | 1/1M | ASTM 11-646 | | ASTM 5-056 | | ASTM 5-0577 | | ASTM 12-262 | |
|---|------------------|------------------|---|------------------|------------|------------------|------------------------|------------------|--|------------------|
| 5 días | | | $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | | PbO rojo | | SO_4Pb | | $\text{Cu}\cdot\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | |
| d(A) | I/I ₁ | I/I ₁ | d(A) | I/I ₁ | d(A) | I/I ₁ | d(A) | I/I ₁ | d(A) | I/I ₁ |
| 2,1252 | 4 | | 2,123 | 1 | 2,124 | 1 | 2,133 | 5 | | |
| 2,0682 | 51 | | 2,085 2,054 | 7 3 | | | 2,067 | 79 | | |
| 2,0308 | 52 | | 2,033 | 3 | | | 2,031 | 39 | | |
| 1,9729 | 15 | | 1,981 1,966 | 9 1 | 1,988 | 8 | 1,973 | 21 | | |
| 1,9197 | 18 | | 1,915 | 9 | | | 1,905 | 3 | | |
| 1,8754 | 21 | | 1,885 | 7 | 1,872 v | 37 | 1,879 | 6 | 1,824 | 9 |
| 1,8226 | 7 | | | | | | | | | |
| 1,7964 | 14 | | | | | | 1,793 | 15 | 1,762 | 11 |
| 1,7704 | 5 | | | | | | | | | |
| 1,7536 | 14 | | | | | | 1,741 | 8 | | |
| 1,7045 | 12 | | | | | | 1,703 | 16 | | |
| 1,6757 | 14 | | | | 1,675 | 24 | | | | |
| 1,6335 | 22 | | | | | | 1,648 | 3 | 1,638 | 7 |
| 1,5440 | 11 | | | | 1,542 | 11 | 1,542 | 2 | | |
| 1,5255 | 32 | | | | | | 1,525 | 1 | | |
| 1,5219 | 27 | | | | | | | | | |
| 1,4936 | 12 | | | | 1,438 | 2 | 1,493 | 15 | | |

La línea 10,4 I/I_1 5 del patrón de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ presenta en este diagrama una intensidad diez veces mayor. Este acrecentamiento de la intensidad de esta línea se observa en todos los diagramas de mezclas en las que existe $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y que están todavía húmedas.

La presencia de sulfato de plomo en esta muestra es una indicación de que el humedecimiento y el cambio de color observados en la mezcla son la consecuencia de una reacción entre sus componentes a la temperatura ambiente.

b) A los 20 días de preparada la mezcla se obtuvo el difractograma de la Tabla VI.

Como se ve se trata de una mezcla de tres componentes: sulfato de plomo, óxido de plomo rojo y una hidroxisal de cobre: la brochantita es $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$. El sulfato de plomo representa el componente mayor de la mezcla y la línea de intensidad 100 de la misma es precisamente la 100 del sulfato de plomo.

c) Con una muestra tomada de la mezcla al mes y medio de su preparación el resultado fué idéntico al anterior, como puede verse en la tabla VII.

En estos dos últimos diagramas la única línea del α - PbO , que no se solapa con las de otros compuestos es la 3,115 de intensidad 100.

TABLA VI

| SO ₄ Cu.5H ₂ O/α -PbO 10 dias | l/lm | ASTM 5-0577 Pb SO ₄ | ASTM 13-398 Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ | ASTM 5-0561 PbO (rojo) | ASTM 11-696 CuSO ₄ .5H ₂ O | |
|--|------------------|-----------------------------------|--|---------------------------|---|------------------|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | I/I ₁ |
| 10,839 | 65 | - | - | - | - | 5 |
| 5,7266 | 24 | - | - | - | - | 35 |
| 5,4566 | 28 | - | - | - | - | 55 |
| 5,3809 | 63 | - | - | - | - | |
| 5,1303 | 18 | 5,381 | 3 | - | - | 25 |
| 4,7136 | 28 | - | - | - | - | 100 |
| 4,6669 | 17 | - | - | - | - | 20 |
| 4,4030 | 16 | - | - | - | - | |
| 4,2507 | 80 | 4,26 | 87 | - | - | 13 |
| 3,9814 | 20 | - | - | - | - | 60 |
| 3,8969 | 12 | - | - | - | - | |
| 3,8015 | 54 | 3,813 | 57 | - | - | 85 |
| 3,7047 | 24 | - | - | - | - | |
| 3,6186 | 24 | 3,622 | 23 | - | - | 7 |
| 3,5813 | 31 | - | - | - | - | 20 |
| 3,5323 | 16 | - | - | - | - | 7 |
| 3,4740 | 34 | 3,479 | 33 | - | - | 60 |
| 3,3320 | 83 | 3,333 | 86 | - | - | |
| 3,2143 | 80 | 3,220 | 71 | - | - | |
| 3,1174 | 71 | - | - | - | - | |
| 3,0024 | 100 | 3,001 | 100 | 3,115 | 100 | |
| 2,8047 | 24 | - | - | 2,809 | 62 | 40 |
| | | | | 2,82 | | |

TABLA VI (Continuación)

| SO ₄ Cu. 5H ₂ O/α -PbO 10 días | 1/lm | ASTM 5-0577 Pb SO ₄ | ASTM 13-398 Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ | ASTM 5-0561 PbO (rojo) | ASTM 11-696 CuSO ₄ ·5H ₂ O | I/I _L |
|---|------------------|-----------------------------------|--|---------------------------|---|------------------|
| dA | I/I _L | dA | I/I _L | dA | dA | I/I _L |
| 2,7625 | 39 | 2,773 | 35 | - | 2,78 | 20 |
| 2,7436 | 43 | - | - | - | 2,74 | 50 |
| 2,6938 | 54 | 2,699 | 46 | - | 2,68 | 9 |
| 2,6489 | 16 | - | 50 | - | 2,63 | 3 |
| 2,6203 | 10 | 2,618 | 8 | - | - | - |
| 2,5808 | 12 | - | - | 2,510 | 2,58 | 5 |
| 2,5054 | 18 | - | - | - | - | - |
| 2,4037 | 20 | 2,406 | 17 | - | 2,40 | 9 |
| 2,3545 | 13 | 2,355 | 1 | - | 2,35 | 9 |
| 2,2750 | 19 | 2,276 | 20 | - | 2,28 | 3 |
| 2,2355 | 10 | 2,235 | 5 | - | 2,24 | 1 |
| 2,1933 | 21 | 2,193 | 7 | - | 2,19 | 10 |
| 2,1606 | 34 | 2,164 | 26 | - | 2,17 | 1 |
| 2,0664 | 90 | 2,067 | 73 | - | 2,05 | 3 |
| 2,0260 | 62 | 2,031 | 34 | - | 2,02 | 20 |
| | | 2,028 | 48 | - | - | - |
| 1,9697 | 24 | 1,973 | 21 | 1,988 | 1,96 | 1 |
| 1,8993 | 14 | 1,905 | 3 | - | 1,89 | 11 |

TABLA VI (Continuación)

| $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \text{PbO}$ 10 días | 1/LM | ASTM 5-0577 Pb SO_4 | ASTM 13-398 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ | ASTM 5-0561 PbO(rojo) | ASTM 11-696 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
|--|------------------|---------------------------------|--|--------------------------|--|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 1,8714 | 35 | 1,879 | 6 | 1,872 | 37 |
| 1,7905 | 20 | 1,793 | 15 | - | - |
| 1,7378 | 13 | 1,741 | 3 | - | - |
| 1,7010 | 22 | 1,716 | 3 | - | - |
| 1,6746 | 16 | 1,703 | 16 | 1,675 | 24 |
| 1,6182 | 19 | 1,656 | 7 | - | - |
| | | 1,621 | 19 | - | - |
| | | 1,611 | 10 | - | - |

TABLA VII

 $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \text{PbO}$ 1/1M ASTM.5-0577 ASTM.13-398 ASTM.5-0561
1 $\frac{1}{2}$ meses SO_4Pb $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$

PbO rojo

| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
|--------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|
| 5,4440 | 9 | | | 6,38 | 40 | | |
| 5,3579 | 11 | 5,381 | 3 | 5,36 | 40 | | |
| 4,2730 | 61 | 4,26 | 87 | 4,25 | 1 | | |
| 3,9038 | 17 | | | 3,90 | 85 | | |
| 3,8192 | 42 | 3,813 | 57 | | | | |
| 3,6302 | 21 | 3,622 | 23 | 3,62 | 1 | | |
| 3,4847 | 29 | 3,479 | 33 | | | | |
| 3,3420 | 74 | 3,333 | 86 | | | | |
| 3,2234 | 67 | 3,220 | 71 | 3,22 | 2 | | |
| 3,1292 | 7 | | | | | 3,115 | 100 |
| 3,0104 | 100 | 3,001 | 100 | 3,01 | 1 | | |
| 2,9593 | 7 | | | 2,983 | 1 | 1 | |
| 2,9218 | 1 | | | 2,923 | 20 | | |
| 2,7583 | 47 | 2,773 | 35 | | | | |
| 2,7001 | 40 | 2,699 | 46 | | | | |
| 2,6203 | 11 | 2,618 | 8 | 2,628 | 8 | | |
| 2,5190 | 26 | | | 2,521 | 100 | 2,510 | 18 |
| 2,4648 | 7 | | | 2,460 | 14 | | |
| 2,4080 | 21 | 2,406 | 17 | 2,421 | 4 | | |
| 2,2794 | 24 | 2,276 | 20 | 2,282 | 1 | | |
| 2,2355 | 7 | 2,235 | 5 | | | | |
| 2,1918 | 7 | 2,193 | 7 | 2,190 | 14 | | |
| 2,1655 | 27 | 2,164 | 26 | | | | |
| 2,1309 | 10 | 2,133 | 5 | | | | |
| 2,0718 | 100 | 2,067 | 76 | | | | |
| | | 2,031 | 34 | | | | |
| 2,0312 | 90 | 2,028 | 48 | | | | |
| 1,9762 | 28 | 1,973 | 21 | | | 1,988 | 8 |
| 1,8337 | 43 | 1,905 | 3 | | | 1,872 | 37 |
| 1,8397 | 33 | 1,897 | 6 | | | | |

Estos últimos resultados, además de confirmarnos la existencia de una reacción entre los componentes de la mezcla a la temperatura ambiente, nos indican que los productos resultantes son sulfato de plomo y brochantita, quedando un resto de óxido de plomo rojo en exceso.

d) En el diagrama de la mezcla a los 72 días de preparada aparece un nuevo componente, como se ve en la tabla VIII.

Se trata de la hidrocerusita: $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ que justifica la línea 3,6941 I/I_1 13 del diagrama, que dejaban sin justificar los tres componentes ya conocidos. Las demás líneas características de la hidrocerusita se solapan con otras del sulfato de plomo.

La línea 100 del α - PbO aparece aquí con intensidad 8 indicando una gran evolución de la mezcla.

La presencia de hidrocerusita en la mezcla está justificada por el hecho conocido de que el óxido de plomo en atmósfera húmeda y con carbónico produce invariablemente $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (36).

e) Por último, en la tabla IX está reproducido el diagrama de la mezcla a los 9 1/2 meses de preparada. Este diagrama es idéntico al obtenido a los 14 meses, razón por la que no se da este último.

TABLA VIII (Continuación)

| $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O} / \propto -\text{PbO}$ 72 días | L/1M | ASTM 5-0577 SO_4Pb | ASTM 13-398 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ | ASTM 5-0561 PbO rojo | ASTM 14-8 $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ |
|--|------------------|---------------------------------------|--|-------------------------|--|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 2,4080 | 14 | 2,406 | 17 | 2,386 | 14 |
| 2,3445 | 31 | 2,355 | 21 | | |
| 2,2816 | 17 | 2,276 | 20 | | |
| 2,2397 | 8 | 2,235 | 5 | | |
| 2,2440 | 10 | | | 2,266 | 14 |
| 2,1666 | 20 | 2,164 | 26 | | |
| 2,1382 | 8 | 2,133 | 5 | 2,140 | 10 |
| 2,0736 | 100 | 2,067 | 76 | 2,079 | 8 |
| | | | | | |
| 2,0308 | 70 | 2,031 | 34 | 2,016 | 8 |
| | | 2,021 | 48 | | |
| 1,9774 | 23 | 1,973 | 21 | 1,969 | 8 |
| 1,8493 | 12 | 1,879 | 6 | 1,988 | 8 |
| 1,7631 | 19 | 1,741 | 8 | 1,872 | 37 |

TABLA IX

| SO ₄ Cu.5H ₂ O/α-PbO 9 1/2 meses | Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ASTM 13-398 | SO ₄ Pb ASTM 5-0577 | PbO rojo ASTM 5-0561 | 2CO ₃ Pb.Pb(OH) ₂ ASTM 14-8 | 3PbO.H ₂ O |
|---|--|-----------------------------------|-------------------------|--|-----------------------|
| dA | I/I _L | dA | I/I _L | dA | I/I _L |
| 6,3834 | 10 | 6,38 | 40 | | |
| 5,355 | 13 | 5,36 | 40 | | |
| 4,8728 | 10 | | | | |
| 4,667 | 6 | | | | |
| 4,247 | 71 | | | | |
| 3,890 | 15 | 4,26 | 87 | 4,89 | 20 |
| 3,798 | 51 | 3,813 | 57 | 4,26 | 90 |
| 3,609 | 28 | 3,622 | 23 | | |
| | | | | | 4,656 23 |
| 3,559 | 13 | | | | |
| | | | | | 3,597 100 |
| | | | | | 3,582 68 |
| 3,471 | 24 | 3,479 | 33 | | |
| 3,336 | 95 | 3,333 | 86 | 3,34 | 100 |
| 3,213 | 57 | 3,220 | 71 | | |
| 3,108 | 15 | | | 3,115 | 100 |
| 3,005 | 100 | 3,001 | 100 | | |
| 2,957 | 11 | | | | |
| 2,846 | 2 | | | 2,95 | 80 |
| 2,799 | 5 | 2,773 | 35 | 2,79 | 70 |
| 2,761 | 34 | | | 2,67 | 10 |
| 2,696 | 39 | 2,678 | 50 | | |
| | | | | | 2,839 90 |

TABLA IX (Continuación)

| SO ₄ Cu.5H ₂ O/α -PbO 9 1/2 meses | | Cu ₄ SO ₄ (OH) ASTM 13-398 | | SO ₄ Pb ASTM 5-0577 | | PbO rojo ASTM 5-0561 | | 2CO ₃ Pb.Pb(OH) ₂ ASTM 14-8 | | 3PbO.H ₂ O [*] | |
|--|------------------|---|------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------------|------------------|--|------------------|------------------------------------|------------------|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 2,609 | 10 | 2,601 | 18 | | | | | 2,61 | 90 | | |
| 2,554 | 5 | | | | | 2,510 | 18 | 2,55 | 10 | 2,533 | 35 |
| 2,506 | 18 | 2,521 | 100 | | | | | 2,48 | 90 | | |
| 2,400 | 14 | 2,386 | 14 | 2,405 | 17 | | | 2,41 | 50 | | |
| 2,271 | 19 | 2,266 | 14 | 2,276 | 20 | | | 2,27 | 70 | | |
| 2,228 | 3 | | | | | | | 2,22 | 80 | | |
| 2,159 | 22 | 2,140 | 10 | 2,164 | 26 | | | 2,176 | 70 | | |
| 2,128 | 13 | 2,127 | 2 | 2,133 | 5 | | | 2,132 | 20 | 2,024 | 2 |
| 2,065 | 70 | | | 2,067 | 76 | | | 2,058 | 70 | | |
| 2,026 | 52 | | | 2,028 | 48 | | | 2,027 | 50 | | |
| 1,967 | 16 | | | 1,973 | 21 | | | | | | |
| 1,872 | 7 | | | 1,879 | 6 | 1,872 | 37 | 1,870 | 50 | | |
| | | | | | | | | | | | |
| 1,791 | 16 | | | 1,793 | 15 | | | | | 1,806 | 11 |
| | | | | | | | | | | 1,793 | 20 |
| | | | | | | | | | | 1,791 | 20 |
| | | | | | | | | | | | |
| 1,735 | 13 | | | 1,741 | 8 | | | | | 1,749 | 2 |
| | | | | | | | | | | | |
| 1,699 | 11 | | | 1,703 | 16 | | | 1,699 | 20 | | |
| | | | | | | | | 1,693 | 80 | | |
| 1,671 | 5 | | | | | 1,675 | 24 | 1,674 | 50 | | |
| 1,654 | 6 | | | | | | | 1,653 | 20 | 1,652 | 15 |
| 1,618 | 13 | | | 1,656 | 7 | | | 1,617 | 70 | | |
| 1,609 | 10 | | | 1,621 | 19 | | | 1,602 | 20 | | |

* Diagrama dado por H.R.Oswald, J.R.Günter y W.Stählin (37)

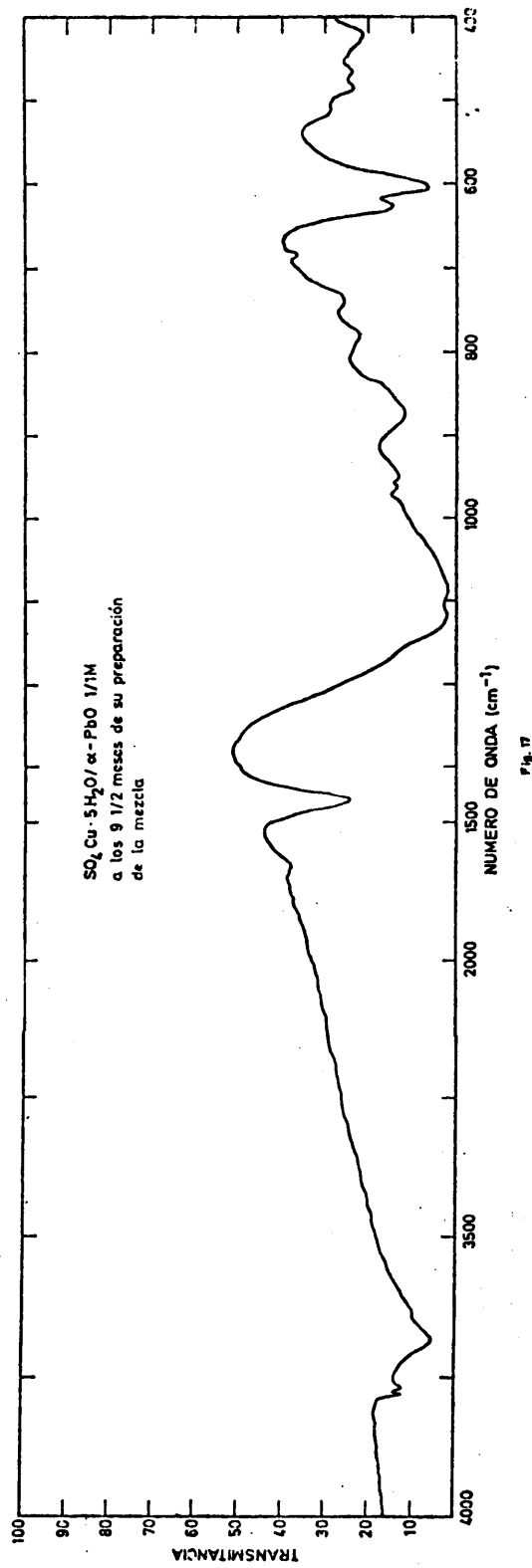
El diagrama es, principalmente, una mezcla de brochantita y sulfato de plomo, coincidiendo su línea 100 con la 100 de este último compuesto. Junto con el óxido de plomo rojo en exceso cuya línea 100 tiene aquí la intensidad 15, aparecen dos compuestos resultantes de la transformación con el tiempo, debido a la humedad y al carbónico del aire, de este óxido. Son, por una parte, la hidrocercusita, ya observada en el diagrama anterior, y, por otra parte, el único hidrato del óxido de plomo conocido: el $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La transformación del α - PbO en estos nuevos compuestos supone una ganancia de peso por parte de la muestra, lo que nos explica el aumento de peso observado en el termograma de la fig. 11 con relación al de la fig. 10.

Por otra parte, esta transformación nos explica también la aparición del pico endotérmico con máximo a los 340° (curva ATD de la fig. 15), respectivamente los 380° (curva ATD de la fig. 16).

Por último, un análisis por infrarrojo de esta muestra nos ha confirmado indirectamente la carbonatación de la mezcla por envejecimiento.

En la fig. 17 está reproducido el espectro obtenido entre 4000 y 400 cm^{-1} . Existe una banda fuerte a 1420 cm^{-1} correspondiente a la vibración ν_3 , del patrón de la hidrocercusita (38).



Se observa también una banda media a los 875 cm^{-1} correspondiente a la vibración ν_2 .

La vibración ν_4 , que aparece en la hidrocerusita desdoblada a 680 y 690 cm^{-1} , podría estar representada por una banda débil a los 682 cm^{-1} pero los sulfatos tienen también bandas en la zona 600-750.

En cuanto a la vibración ν_1 , cuya zona es los 1100 cm^{-1} , aparece aquí solapada con otra vibración del ión sulfato.

La mezcla, como sabemos, tiene como componentes principales sulfato de plomo y brochantita. La presencia de esta última está claramente manifestada por los picos a 3360 y 3540 y 3560 cm^{-1} característicos de esta hidroxisal, según el espectro dado por Pannetier y colaboradores (39).

Como un último modo de confirmar que el pico de ATD considerado está debido al desprendimiento del CO_2 y del H_2O de la hidrocerusita y del hidrato del óxido de plomo, hemos hecho el análisis roentgenográfico de una muestra calcinada a 400°, es decir, inmediatamente después de terminado el pico endotérmico.

El difractograma obtenido se encuentra reproducido en la tabla X.

TABLA X

| $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha - \text{PbO}$ | 4002 | 1/LM | ASTM 13-398 | ASTM 5-0577 | ASTM 6-0276 |
|---|------------------------|--------------------------------|------------------|-------------|------------------|
| $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ | SO_4Pb | $\text{PbSO}_4\cdot\text{PbO}$ | | | |
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 6,4069 | 23 | 6,38 | 40 | | |
| 5,3809 | 14 | 5,36 | 40 | 5,381 | 3 |
| 4,2649 | 84 | 4,25 | 1 | 4,26 | 87 |
| 3,9088 | 13 | 3,90 | 85 | | |
| 3,8193 | 47 | - | - | 3,8133 | 57 |
| 3,4901 | 37 | - | - | 3,479 | 33 |
| 3,3420 | 24 | - | - | 3,333 | 86 |
| 3,2188 | 78 | 3,19 | 40 | 3,220 | 71 |
| 3,0104 | 100 | 3,01 | 1 | 3,001 | 100 |
| 2,9654 | 37 | - | - | - | - |
| 2,8580 | 18 | 2,869 | 1 | - | - |
| 2,7625 | 35 | - | - | 3,773 | 35 |
| 2,6969 | 39 | - | - | 2,699 | 46 |
| 2,6789 | 23 | - | - | - | - |
| 2,6173 | 11 | 2,678 | 50 | 2,618 | 8 |
| 2,5108 | 18 | 2,601 | 18 | | |
| 2,4055 | 19 | 2,521 | 100 | | |
| 2,2756 | 20 | 2,386 | 14 | 2,406 | 17 |
| 2,2624 | 13 | 2,286 | 14 | 2,276 | 20 |
| 2,2355 | 10 | - | - | 2,276 | 20 |
| 2,1918 | 9 | - | - | 2,235 | 5 |
| 2,1656 | 23 | 2,190 | 14 | 2,193 | 7 |
| 2,1309 | 7 | - | - | 2,164 | 26 |
| | | 2,127 | 2 | 2,133 | 5 |

TABLA X (Continuación)

SO₄Cu.5H₂O/ α -PbO 1/LM ASTM 13-398 ASTM 5-0577 ASTM 6-0276
400g Cu₄SO₄(OH)₆ SO₄Pb PbSO₄.PbO

| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
|--------|------------------|-------|------------------|----------------|------------------|------|------------------|
| 2,0682 | 71 | 2,079 | 8 | 2,067 | 76 | 2,05 | 40 |
| 2,0312 | 55 | 2,016 | 8 | 2,031 2,028 | 34 48 | | |
| 1,9713 | 22 | 1,969 | 8 | 1,973 | 21 | 1,96 | 12 |
| 1,9023 | 9 | 1,909 | 4 | 1,905 | 3 | 1,91 | 15 |
| 1,8768 | 8 | 1,885 | 4 | 1,879 | 6 | | |
| 1,7931 | 20 | - | - | 1,793 | 15 | | |
| 1,7596 | 7 | - | - | - | - | 1,76 | 10 |
| 1,7369 | 13 | - | - | 1,741 | 8 | 1,72 | 10 |
| 1,7022 | 18 | - | - | 1,703 | 16 | | |
| 1,6213 | 21 | - | - | 1,621 | 19 | | |

En él aparecen netamente el SO_4Pb y el $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$.

Han desaparecido totalmente las líneas del $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ y del $\text{PbO} \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$.

Pero han desaparecido también las del α - PbO apareciendo en su lugar las líneas del $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$, oxisulfato de plomo que, como hemos visto anteriormente en 3.1.1.2.1., se forma por reacción entre PbSO_4 y α - PbO ya a 580° .

El hecho de que el mismo fenómeno se produzca aquí 180° antes se explica por la mayor reactividad de este α - PbO recién formado, por acabar de aparecer a esa temperatura como el residuo de la descomposición del $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ y del $\text{PbO} \cdot 0,33 \text{H}_2\text{O}$.

Las intensidades del diagrama se han calculado tomando como 100 la línea 3,0104, que coincide con la 100 del patrón del sulfato de plomo. Resulta entonces que la línea 3,3420 (coincidente con la 3,333 del PbSO_4 de intensidad 86) presenta intensidad 124. La explicación de esto se encuentra en el hecho de que el $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ tiene también una línea 3,33 de intensidad 100.

3.1.2.1.3.2. Acabamos de ver la evolución con el tiempo de una mezcla de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha$ - PbO 1/1 M de tamaño de grano $< 0,037$ mm, que hemos tomado como representativa

de las muestras del grupo A.

Para confirmar que en todas las otras muestras de este grupo hay reacción a la temperatura ambiente, se ha hecho el análisis roentgenográfico de todas ellas empleando muestras tomadas de las mezclas respectivas a los 2 1/2 meses de preparación.

Así, en la tabla XI, está representado el difractograma de la mezcla de tamaño de grano comprendido entre 0,044 y 0,037 mm.

Como puede verse existe ya en la muestra sulfato de plomo y brochantita, coincidiendo la línea 100 del problema con la 100 del sulfato de plomo. La formación de la brochantita está sólo iniciada pues su línea 100 tiene en el problema intensidad 16.

Por tanto, junto con estos compuestos, aparece $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en proporción bastante grande y también $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, poniendo de manifiesto las etapas existentes en la transformación $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$.

El α -PbO se pone de manifiesto únicamente por su línea 100, aquí la línea 3,1185, de intensidad 8.

En la tabla XII podemos ver que el difractograma de la mezcla con los componentes de distinto tamaño de grano ($\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de 0,080 a 0,060 mm y α -PbO < 0,037mm) es bastante análoga al de la mezcla anterior. Vuelve a

TABLA XI

| SO ₄ Cu. 5H ₂ O/α-PbO (0,044-0,037) | | SO ₄ PbO | | SO ₄ Cu. 5H ₂ O ASTM 11-646 | | SO ₄ . 3H ₂ O ASTM 12-26 | | Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ASTM 13-398 | |
|--|------------------|---------------------|------------------|--|------------------|---|------------------|--|------------------|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | c dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 10,682 | 57 | - | - | 10,4 | 5 | - | - | - | - |
| 5,4834 | 16 | 5,381 | 3 | 5,48 | 55 | - | - | 5,36 | 40 |
| 5,3679 | 51 | - | - | - | - | 5,09 | 65 | 5,15 | 6 |
| 5,1421 | 13 | - | - | 5,15 | 25 | 4,69 | 19 | - | - |
| 4,7136 | 50 | - | - | 4,73 | 100 | 4,42 | 100 | - | - |
| 4,4204 | 11 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 4,2568 | 82 | 4,26 | 87 | - | - | - | - | - | - |
| 4,0368 | 9 | - | - | 4,00 | 11 | - | - | 3,90 | 85 |
| 3,8952 | 16 | - | - | 3,99 | 60 | - | - | - | - |
| 3,7983 | 55 | 3,813 | 57 | - | - | 3,65 | 55 | - | - |
| 3,6143 | 28 | 3,622 | 23 | - | - | - | - | - | - |
| 3,5756 | 22 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3,5104 | 13 | - | - | 3,57 | 7 | - | - | - | - |
| 3,4700 | 35 | - | - | 3,54 | 20 | - | - | - | - |
| 3,4241 | 10 | 3,479 | 33 | 3,487 | 7 | 3,42 | 50 | - | - |
| 3,3273 | 94 | - | - | 3,45 | 17 | - | - | - | - |
| 3,2166 | 73 | 3,333 | 86 | 3,30 | 60 | 3,24 | 65 | 3,19 | 40 |
| - | - | 3,220 | 71 | 3,18 | 17 | 3,18 | 35 | - | - |
| 3,1185 | 8 * | - | - | - | - | 3,00 | 40 | - | - |
| 3,0024 | 100 | 3,001 | 100 | - | - | - | - | - | - |

TABLA XI (Continuación)

| SO ₄ Cu. 5H ₂ O / α-PbO (0,044-0,037) | | SO ₄ PbO | | SO ₄ Cu. 5H ₂ O | | SO ₄ . 3H ₂ O | | Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ | |
|--|------------------|---------------------|------------------|---------------------------------------|------------------|-------------------------------------|------------------|---|------------------|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 2,8073 | 11 | - | - | 2,82 | 40 | 2,814 | 45 | - | - |
| 2,7625 | 40 | 2,773 | 35 | 2,749 | 50 | 2,743 | 25 | 2,687 | 50 |
| 2,6953 | 61 | 2,699 | 46 | 2,687 | 9 | - | - | 2,628 | 8 |
| 2,6405 | 7 | 2,618 | 8 | 2,639 | 3 | 2,660 | 7 | - | - |
| 2,5750 | 14 | - | - | 2,582 | 5 | 2,550 | 40 | 2,52 | 100 |
| 2,5135 | 16 | - | - | 2,528 | 5 | 2,494 | 9 | 2,421 | 4 |
| 2,4231 | 20 | - | - | 2,418 | 40 | 2,420 | - | 2,386 | 14 |
| 2,4080 | 26 | 2,406 | 17 | 2,405 | 9 | - | - | - | - |
| 2,3498 | 10 | 2,355 | 1 | 2,333 | 5 | 2,349 | 11 | 2,19 | 14 |
| 2,2733 | 22 | 2,276 | 20 | 2,280 | 3 | 2,275 | 35 | 2,140 | 10 |
| 2,1918 | 13 | 2,193 | 7 | 2,193 | 10 | 2,211 | 9 | 2,079 | 8 |
| 2,1587 | 36 | 2,164 | 26 | 2,140 | 11 | - | - | - | - |
| 2,1271 | 9 | 2,133 | 5 | 2,054 | 3 | 2,079 | 11 | 2,016 | 8 |
| 2,0604 | 89 | 2,067 | 76 | 2,033 | 3 | - | - | 1,969 | 8 |
| 2,0260 | 91 | 2,031 | 34 | 2,028 | 48 | - | - | 1,885 | 4 |
| 1,9713 | 31 | 1,973 | 21 | 1,981 | 9 | 1,824 | 9 | - | - |
| 1,8997 | 7 | 1,879 | 6 | 1,890 | 11 | - | - | - | - |
| 1,8725 | 13 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 1,8440 | 8 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 1,7892 | 22 | 1,793 | 15 | - | - | - | - | - | - |

TABLA XI (Continuación)

| SO ₄ Cu. 5H ₂ O/α-PbO (0,044-0,037) | | SO ₄ PbO ASTM 5-0597 | | SO ₄ Cu. 5H ₂ O ASTM 11-646 | | SO ₄ · 3H ₂ O ASTM 12-26 | | Cu ₄ SO(OH) ₆ ASTM 13-398 | |
|--|------------------|------------------------------------|------------------|--|------------------|---|------------------|--|------------------|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 1,7369 | 12 | 1,741 | 8 | | | 1,722 | 11 | | |
| 1,7001 | 17 | 1,703 | 16 | | | 1,693 | 15 | | |
| 1,6192 | 22 | 1,621 | 19 | | | 1,613 | 20 | | |
| 1,6063 | 15 | 1,611 | 16 | | | | | | |
| 1,5681 | 8 | 1,571 | 6 | | | | | | |
| 1,5386 | 13 | 1,542 | 2 | | | | | | |
| 1,4923 | 20 | 1,493 | 15 | | | | | | |

*

Esta línea es la 3,115 de intensidad 100 del α-PbO. Como es la única línea de este compuesto visible en el diagrama la hemos sacado fuera de la tabla.

TABLA XII.

| SO ₄ ·Cu·5H ₂ O/∞-PbO (0,08-0,060) (<0,037) | SO ₄ Pb ASTM | Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ASTM | PbO rojo ASTM | SO ₄ Cu ASTM |
|--|----------------------------|---|------------------|----------------------------|
| I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 6,3384 | 14 | 6,38 | 40 | |
| 5,3550 | 21 | 5,36 | 40 | |
| 4,4913 | 7* | - | - | |
| 4,2427 | 62 | 4,26 | - | 75 |
| 3,8835 | 29 | 4,25 | - | |
| 3,7888 | 63 | 3,90 | - | |
| 3,5970 | 25 | - | - | |
| 3,5490 | 23 | - | - | 100 |
| 3,4594 | 30 | 3,22 | 2 | |
| 3,3164 | 82 | 3,22 | 1 | |
| 3,2018 | 65 | 3,22 | 20 | |
| 3,0994 | 10 | 3,22 | 1 | |
| 2,9926 | 100 | 3,22 | - | |
| 2,9321 | 9 | 2,983 | 100 | |
| 2,8544 | 5 | 2,923 | 62 | |
| 2,7979 | 5 | 2,869 | - | |
| 2,7559 | 40 | - | - | |
| 2,6875 | 39 | 2,77 | 50 | |
| 2,6727 | 19 | 2,699 | 50 | |
| 2,6085 | 19 | 2,61 | 18 | 95 |
| 2,5074 | 31 | 2,601 | 100 | |
| 2,4325 | 7 | 3,521 | 10 | |
| | | 2,466 | - | |
| 2,3963 | 15 | 2,386 | 14 | 50 |

TABLA XII (Continuación)

| SO ₄ .Cu.5H ₂ O/α-PbO (0,08-0,060) (<0,037) | | SO ₄ Pb ASTM 5-0577 | | Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ASTM 13-390 | | PbO rojo ASTM 5-0561 | | SO ₄ Cu ASTM 15-775 | |
|--|------------------|-----------------------------------|------------------|--|------------------|-------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 2,2695 | 19 | 2,276 | 20 | 2,266 | 14 | | | | |
| 2,2275 | 5 | 2,235 | 5 | 2,207 | 3-5 | | | | |
| 2,1836 | 8 | 2,193 | 7 | 2,190 | 14 | | | | |
| 2,1587 | 21 | 2,164 | 26 | 2,140 | 10 | | | | |
| 2,1271 | 6 | 2,133 | 5 | 2,127 | 2 | | | | |
| 2,1054 | 5 | - | - | 2,099 | 2 | | | | |
| 2,0611 | 76 | 2,067 | 76 | 2,079 | 8 | | | | |
| 2,0226 | 51 | 2,023 | 48 | 2,002 | 2 | | | | |
| 1,9669 | 25 | 1,973 | 21 | 1,969 | 8 | | | | |
| 1,9008 | 5 | 1,905 | 3 | 1,909 | 4 | | | | |
| 1,8754 | 9 | 1,879 | 6 | 1,885 | 4 | 1,872 | 37 | | |
| 1,7892 | 21 | 1,793 | 15 | | | | | | |
| 1,7369 | 16 | 1,741 | 8 | | | | | | |
| 1,6993 | 17 | 1,716 | 3 | | | | | | |
| 1,6179 | 17 | 1,611 | 10 | | | | | | |

*

Esta línea no se justifica más que por la 4,40, de intensidad 100, del SO₄Cu.3H₂O. El desplazamiento observado se explica fácilmente por la deformación que esta sufriendo la red como consecuencia de la reacción en curso.

verse SO_4Pb , cuya línea 100 coincide con la de igual intensidad del problema, y brochantita. Junto con estos compuestos existe también α - PbO y SO_4Cu indicando un avanzado grado en la deshidratación del sulfato de cobre pentahidratado. Una sola línea, la 4,4913 de intensidad 7, indica la presencia de un pequeño resto de sulfato de cobre trihidratado.

En la tabla XIII presentamos el difractograma de la mezcla de tamaño de grano comprendido entre 0,053 y 0,044 mm.

En él vemos la presencia de SO_4Pb , en pequeña proporción, pues su línea 100 tiene en el problema intensidad 32 estando además solapada con otras de otros compuestos.

Existe también $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como componente mayor de la mezcla, pero con las intensidades alteradas pues la línea 100 del problema coincide con la 85 del patrón de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Al lado de éste encontramos también el $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ indicando la deshidratación del anterior.

El α - PbO está presente como componente menor, pues su línea está disminuida diez veces.

Por último, la brochantita tiene todas sus líneas solapadas con las de los otros componentes, pero su presencia en la mezcla no es dudosa pues la ha confirma-

TABLA XIII

[illegible]

do la forma de la curva de ATD. A continuación, cuando hablemos de la brochantita, veremos que todas las curvas de ATD de las diferentes mezclas quedan perfectamente explicadas.

En conclusión, dado que el estudio precedente se ha llevado a cabo con muestras del mismo tiempo de envejecimiento queda claramente manifiesto que el grado de evolución alcanzado por la mezcla depende directamente - del tamaño de grano de los componentes y, principalmente, del tamaño de grano del α -PbO.

3.1.2.1.3.3. Muestras a distintas temperaturas de calcinación.

Los resultados obtenidos hasta ahora indican, sin lugar a dudas, la existencia de una reacción en estado sólido entre el α -PbO y el $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a la temperatura ambiente. Por otra parte, ha quedado ya bastante claramente establecido que los productos resultantes de esta reacción son el SO_4Pb y el $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$.

Sin embargo, las curvas TG y ATD no están todavía totalmente identificadas.

Para lograrlo, se ha hecho el análisis roentgenográfico de la mezcla de tamaño de grano $< 0,037$ mm a diferentes temperaturas de calentamiento.

A) A la temperatura ambiente. La mezcla empleada empleada había sido preparada 2 1/2 meses antes, lo que quiere decir que está completamente transformada, conforme a la reacción que, según hemos visto, se produce a la temperatura ambiente.

En la tabla XIV está recogido el diagrama correspondiente. La muestra es una mezcla de PbSO_4 , $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ y $\alpha\text{-PbO}$, este último componente en pequeña proporción, pues su línea de intensidad 100 tiene aquí solamente intensidad 18.

B) Se han tomado muestras a dos temperaturas diferentes: 300° (es decir antes del comienzo del gran pico endotérmico con máximo a los 500°) y 350° (en la primera pendiente de dicho pico).

Estos dos diagramas son idénticos por lo que reproducimos uno solo, que se encuentra en la tabla XV.

Estos diagramas son a su vez idénticos al de temperatura ambiente, como puede comprobarse comparando las tablas XIV y XV.

C) En el diagrama de la muestra a 450° , es decir, ya muy avanzado del pico endotérmico, se vé la desaparición de todas las líneas de bronhantita, excepto de la 100, sin que en su lugar aparezcan líneas nuevas (tabla XVI).

TABLA XIV

| SO ₄ Cu.5H ₂ O/α-PbO 1/1K T. ambiente | | ASTM 5-0577 SO ₄ Pb | | ASTM. 13-398 Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ | | ASTM 5-0561 α-PbO | |
|--|------------------|-----------------------------------|------------------|---|------------------|----------------------|------------------|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 6,3656 | 11 | | | 6,38 | 40 | | |
| 5,3226 | 20 | 5,381 | 3 | 5,36 | 40 | | |
| 4,2307 | 88 | 4,26 | 87 | 4,25 | 1 | | |
| 3,8868 | 36 | | | 3,90 | 85 | | |
| 3,7983 | 56 | 3,813 | 57 | | | | |
| 3,6056 | 22 | 3,622 | 23 | 3,62 | 1 | | |
| 3,4727 | 34 | 3,479 | 33 | | | | |
| 3,3164 | 84 | 3,333 | 86 | 3,28 | 1 | | |
| 3,2086 | 76 | 3,220 | 71 | 3,19 | 40 | | |
| 3,1110 | 22 | | | | | 3,115 | 100 |
| 3,0044 | 100 | 3,001 | 100 | | | | |
| 2,8030 | 5 | | | 2,813 | 4 | 2,809 | 62 |
| 2,7609 | 32 | 2,773 | 35 | | | | |
| 2,6953 | 49 | 2,699 | 46 | | | | |
| 2,6804 | 25 | | | 2,678 | 50 | | |
| 2,6107 | 10 | 2,618 | 8 | 2,601 | 18 | | |
| 2,5149 | 30 | | | 2,521 | 100 | 2,510 | 18 |
| | | | | 2,466 | 10 | | |
| 2,4563 | 6 | | | 2,460 | 14 | | |
| | | | | | | | |
| 2,4024 | 18 | 2,406 | 17 | 2,42 | 4 | | |
| 2,3677 | 5 | 2,355 | 1 | 2,38 | 14 | | |
| 2,2722 | 23 | 2,276 | 20 | 2,266 | 14 | | |
| 2,2307 | 5 | 2,235 | 5 | | | | |
| 2,1887 | 11 | 2,193 | 7 | 2,190 | 14 | | |
| 2,1601 | 28 | 2,164 | 26 | | | | |
| 2,1228 | 5 | 2,133 | 5 | | | 2,124 | 1 |
| 2,0642 | 72 | 2,067 | 76 | | | | |
| 2,0252 | 45 | 2,028 | 48 | | | | |
| 1,9693 | 22 | 1,973 | 21 | | | 1,988 | 8 |

TABLA XV

| SO Cu.5H ₂ O/ α -PbO 1/1M T.300°C | | ASTM.5-0577 SO ₄ Pb | | ASTM. 13-398 Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ | | ASTM.5-0501 α -PbO | |
|--|------------------|-----------------------------------|------------------|---|------------------|------------------------------|------------------|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 5,3518 | 12 | 5,381 | 3 | 5,36 | 40 | - | - |
| 4,2467 | 95 | 4,26 | 87 | 4,25 | 1 | - | - |
| 3,9003 | 26 | - | - | 3,90 | 85 | - | - |
| 3,7983 | 52 | 3,813 | 57 | - | - | - | - |
| 3,5999 | 28 | 3,622 | 23 | - | - | - | - |
| 3,4621 | 33 | 3,479 | 33 | - | - | - | - |
| 3,3212 | 86 | 3,333 | 86 | - | - | - | - |
| 3,2041 | 69 | 3,220 | 71 | 3,22 | 2 | - | - |
| 3,1068 | - | - | - | - | - | 3,115 | 100 |
| 3,0476 | 15 | - | - | 3,06 | 1-2 | - | - |
| | | | | 3,03 | 1 | - | - |
| 3,0005 | 100 | 3,001 | 100 | 3,01 | 1 | - | - |
| 2,9454 | 6 | - | - | 2,923 | 20 | - | - |
| 2,7609 | 35 | 2,773 | 35 | - | - | - | - |
| 2,6698 | 45 | 2,699 | 46 | - | - | - | - |
| 2,6658 | 24 | - | - | 2,678 | 50 | - | - |
| 2,6188 | 6 | 2,618 | 8 | 2,628 | 8 | - | - |
| | | | | 2,601 | 18 | - | - |
| 2,5074 | 32 | - | - | 2,521 | 100 | 2,510 | 18 |
| 2,4615 | 6 | - | - | 2,466 | 10 | - | - |
| 2,3981 | 22 | 2,406 | 17 | 2,386 | 14 | - | - |
| 2,3755 | 4 | 2,355 | 1 | - | - | - | - |
| 2,2700 | 25 | 2,276 | 20 | 2,282 | 1 | - | - |
| 2,2307 | 5 | 2,235 | 5 | - | - | - | - |
| 2,1907 | 9 | 2,193 | 7 | 2,190 | 14 | - | - |
| 2,1601 | 27 | 2,164 | 26 | - | - | - | - |
| 2,1358 | 5 | 2,133 | 5 | 2,127 | 2 | 2,124 | 1 |
| 2,0624 | 79 | 2,067 | 76 | 2,079 | 8 | - | - |
| 2,0252 | 47 | 2,028 | 48 | 2,016 | 8 | - | - |
| 1,9693 | 14 | 1,973 | 21 | 1,969 | 8 | 1,988 | 8 |

TABLA XVI

| SO ₄ Cu. 5H ₂ O/α -PbO 1/1M. T=450°C | | ASTM 5-0577 SO ₄ Pb | | ASTM 13-398 Cu ₄ SO ₄ ·(OH) ₆ | | ASTM 5-0561 α -PbO | |
|---|------------------|-----------------------------------|------------------|---|------------------|-----------------------|------------------|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 5,3679 | 14 | 5,381 | 3 | 5,36 | 40 | | |
| 4,2558 | 87 | 4,26 | 87 | 4,25 | 1 | | |
| 3,8064 | 56 | 3,813 | 57 | | | | |
| 3,6143 | 25 | 3,622 | 23 | 3,62 | 1 | | |
| 3,4647 | 34 | 3,479 | 33 | | | | |
| 3,3322 | 93 | 3,333 | 86 | | | | |
| 3,2188 | 75 | 3,220 | 71 | 3,19 | 40 | | |
| 3,1121 | 24 | | | | | 3,115 | 100 |
| 3,0024 | 100 | 3,001 | 100 | 3,01 | 1 | | |
| 2,7650 | 29 | 2,773 | 35 | | | | |
| 2,5938 | 41 | 2,699 | 46 | 2,678 | 50 | | |
| 2,6173 | 15 | 2,618 | 8 | 2,628 | 8 | | |
| 2,5054 | 15 | | | 2,521 | 100 | 2,510 | 18 |
| 2,4056 | 21 | 2,4055 | 17 | 2,421 | 4 | | |
| 2,2546 | 22 | 2,276 | 20 | 2,266 | 14 | | |
| 2,1626 | 26 | 2,164 | 26 | 2,14 | 10 | | |
| 2,0554 | 68 | 2,067 | 76 | 2,079 | 8 | | |
| 2,0290 | 52 | 2,028 | 48 | 2,016 | 8 | | |
| 1,9733 | 20 | 1,973 | 21 | 1,969 | 8 | 1,988 | 8 |

Esto parece indicar, por una parte, que este pico endotérmico corresponde a la descomposición de la brochantita y, por otra parte, que el producto de su descomposición es amorfo.

Se hizo también el diagrama de una muestra calcinada a 520°, es decir, en el momento en que, terminado el pico endotérmico, se alcanza nuevamente la línea base en la curva de ATD.

Este diagrama no se reproduce por ser igual al anterior; la brochantita ha desaparecido y no se ve otro compuesto en su lugar.

D) Hemos hecho también el diagrama de la mezcla calcinada a 540°, o sea, una vez comenzado el pico exotérmico (Tabla XVII).

Se observa la existencia de SO_4Pb , \propto $-\text{PbO}$, compuestos ya presentes en las muestras anteriores y, además, CuO , como componente menor, y dolerofanita ($\text{SO}_4\text{Cu.CuO}$).

Resulta, pues, que, después del producto amorfo, originado en la deshidratación de la brochantita, tiene lugar la formación de dolerofanita y óxido de cobre, fenómeno que parece ser exotérmico.

Los fenómenos que han tenido lugar hasta aquí han sido:

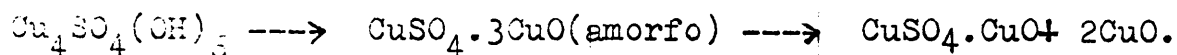


TABLA XVII

| SO ₄ Cu. 5H ₂ O / x - PbO | | ASTM 5-0577 | | ASTM 5-0561 | | ASTM 5-0661 | | ASTM 13-189 | |
|---|------------------|--------------------|------------------|-------------|------------------|-------------|------------------|-------------------------------------|------------------|
| l/lm m. 540°C | | SO ₄ Pb | | α - PbO | | Cu O | | Cu ₂ (SO ₄)O | |
| dA | I/I _l | dA | I/I _l | dA | I/I _l | dA | I/I _l | dA | I/I _l |
| 6,4069 | 9 | | | | | | | | |
| 4,2427 | 77 | 4,26 | 87 | | | | | 6,44 | 50 |
| 3,7951 | 55 | 3,813 | 57 | | | | | | |
| 3,6201 | 31 | 3,622 | 23 | | | | | 3,623 | 100 |
| 3,4647 | 40 | 3,479 | 33 | | | | | | |
| 3,3091 | 89 | 3,333 | 86 | | | | | | |
| 3,2097 | 77 | 3,220 | 71 | | | | | | |
| 3,1046 | 18 | | | 3,115 | 100 | | | | |
| 3,0024 | 100 | 3,001 | 100 | | | | | | |
| 2,8651 | 9 | | | | | | | 2,835 | 8 |
| 2,8013 | 11 | | | 2,809 | 62 | | | 2,776 | 20 |
| 2,7559 | 45 | 2,773 | 35 | | | | | | |
| 2,6875 | 50 | 2,699 | 46 | | | | | 2,615 | 40 |
| 2,6114 | 19 | 2,618 | 8 | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| 2,5163 | 11 | | | 2,510 | 18 | 2,530 | 49 | | |
| 2,3987 | 24 | | | | | 2,523 | 100 | | |
| 2,3120 | 10 | 2,406 | 17 | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| 2,2739 | 21 | 2,276 | | | | | | | |
| 2,1897 | 12 | 2,193 | 7 | | | 2,323 | 96 | | |
| 2,1587 | 21 | 2,164 | 26 | | | 2,312 | 30 | 2,256 | 30 |

E) La muestra calcinada a 575°, o sea, en el máximo del pico exotérmico da el diagrama de la tabla XVIII.

Hemos tomado este diagrama como representante de los de tres muestras tomadas respectivamente a 560°, 575° y 585°, es decir, en el máximo del pico y un poco antes y un poco después de él.

Se observa la presencia de PbSO_4 , pero con la diferencia, respecto a la muestra anterior, de que su línea 3,333 ha sufrido un incremento de su intensidad, pasando de 89 a 96.

El α - PbO , presente también en el diagrama tiene sus intensidades ligeramente disminuídas con respecto al anterior diagrama.

La presencia de la dolerofanita está clara y las intensidades de sus líneas no han variado prácticamente.

En cuanto al óxido de cobre, se observa un pequeño incremento de sus intensidades con relación a las que tenía en el diagrama a 540°.

La novedad radica en la aparición de una línea, la 2,9645, de intensidad 11, no perteneciente a ninguno de los anteriores compuestos. Corresponde a la línea 2,95 de intensidad 100, del patrón del $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$.

Como ya dijimos en 3.1.1.2.1. este monoxisulfa-

TABLA XVIII.

[illegible]

TABLA XVIII (Continuación)

| 50 Cu.5H ₂ O/α -PbO | | ASTM 5-0577 | ASTM 5-0561 | ASTM 13-169 | ASTM 5-0661 | ASTM 6-0276 | | |
|--------------------------------|------------------|--------------------|------------------|-------------------------------------|------------------|------------------------|------------------|----|
| 1/1M T. 575°C | | SO ₄ Pb | α-PbO | (SO ₄)O Cu ₂ | CuO | PbSO ₄ .PbO | | |
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | |
| 2,3052 | 8 | | | | 2,312 | 30 | | |
| 2,2772 | 27 | 2,276 | 20 | | | | 2,26 | 12 |
| 2,2376 | 5 | 2,235 | 5 | | | | 2,22 | 10 |
| 2,1974 | 8 | 2,193 | 7 | | | | | |
| 2,1626 | 28 | 2,164 | 26 | 2,151 | 2 | | | |
| 2,1329 | 5 | 2,133 | 5 | | | | | |
| 2,0664 | 83 | 2,067 | 76 | 2,087 | 2 | | 2,05 | 40 |
| 2,0325 | 50 | 2,031 | 34 | 2,028 | 14 | | | |
| 1,9713 | 18 | 1,973 | 21 | 1,979 | 4 | | 1,96 | 12 |

to de plomo se forma por una reacción rápida y endotérmica del SO_4Pb y el $\alpha\text{-PbO}$.

El aumento de intensidad de la línea 3,333 del SO_4Pb está debido al solapamiento de esta línea con la 3,33 del $\text{PbSO}_4\text{.PbO}$ de intensidad 100.

F) En la tabla XIX aparece el diagrama de una muestra calcinada a 600°, o sea, próximo ya al final del pico exotérmico.

En este diagrama lo más característico es la desaparición de las líneas del $\alpha\text{-PbO}$ junto con una disminución de las intensidades de las líneas de la dolerofanita y un incremento de las del óxido de cobre.

Esto se justifica por la reacción siguiente:

$\text{CuSO}_4\text{.CuO} + \alpha\text{-PbO} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{CuO}$, reacción exotérmica.

G) Por último, en la tabla XX, el diagrama de una muestra calcinada a la temperatura de 650°, es decir, una vez alcanzada la línea base en la curva de ATD.

Terminadas todas las reacciones intermedias, en este diagrama no aparecen más que los productos finales: SO_4Pb y CuO , con sus intensidades en buen acuerdo con las de los correspondientes patrones.

TABLE XIX

| SO ₄ Cu ₂ 5H ₂ O/ α -PbO 1/LM. T=600° | ASTM. 15-0577 SO ₄ Pb | ASTM 13-189 Cu ₂ (SO ₄)O | ASTM. 5-0661 CuO | ASTM. 6-0276 SO ₄ Pb.PbO | |
|--|-------------------------------------|--|---------------------|--|------------------|
| dA | I/I _L | dA | I/I _L | dA | I/I _L |
| 5,3679 | 3 | | | | |
| 4,2387 | 87 | | | | |
| 3,8193 | 56 | | | | |
| 3,6186 | 40 | | 100 | | |
| 3,4700 | 33 | 3,620 | | | |
| 3,3273 | 103 | | | 3,47 | 10 |
| 3,2143 | 75 | 3,228 | 2 | 3,33 | 100 |
| 3,0024 | 100 | | | | |
| 2,9645 | 13 | | | 2,95 | 100 |
| 2,8272 | 5 | 2,835 | 8 | 2,84 | 30 |
| 2,7658 | 43 | 2,776 | 20 | | |
| 2,6969 | 40 | 2,678 | 2 | | |
| 2,6144 | 16 | 2,615 | 40 | | |
| | | | | | |
| 2,5293 | 27 | 2,546 | 18 | 2,53 | 40 |
| 2,4648 | 5 | | | 2,52 | 100 |
| 2,4062 | 28 | 2,468 | 4 | | |
| 2,3276 | 24 | | | 2,32 | 96 |
| | | 2,406 | 17 | 2,31 | 30 |
| | | | | | |
| | | | | 2,46 | 25 |
| | | | | 2,42 | 70 |
| | | | | 2,34 | 5 |

TABLA XIX (Continuación)

| SO ₄ Cu.5H ₂ O/α -PbO I/LM. T= 600° | ASTM. 15-0577 SO ₄ Pb | ASTM 13-189 Cu ₂ (SO ₄)O | ASTM. 5-0661 CuO | ASTM. 6-10276 SO ₄ Pb.PbO | |
|--|-------------------------------------|--|---------------------|---|----|
| dA | I/I _L | dA | I/I _L | dA | |
| I/I _L | | I/I _L | | I/I _L | |
| 2,2772 | 27 | 2,276 | 20 | 2,26 | 13 |
| 2,2456 | 6 | 2,235 | 5 | 2,22 | 10 |
| 2,1646 | 26 | 2,164 | 26 | | |
| 2,1329 | 6 | 2,133 | 5 | | |
| 2,0682 | 86 | 2,067 | 76 | 2,05 | 40 |
| 2,0308 | 56 | 2,031 | 34 | | |
| 1,9746 | 21 | 1,973 | 21 | 1,96 | 12 |
| | | | | 1,95 | 3 |
| | | 2,256 | 30 | | |
| | | 2,151 | 2 | | |
| | | 2,087 | 2 | | |
| | | 2,028 | 14 | | |
| | | 1,979 | 4 | | |

TABLA XX

| SO ₄ Cu.5H ₂ O/α -PbO 1/1 M T. 650°C | | ASTM 5-0577 SO ₄ Pb | | ASTM 5-0661 CuO | |
|---|------------------|-----------------------------------|------------------|--------------------|------------------|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 4,2467 | 90 | 4,26 | 87 | | |
| 3,8225 | 55 | 3,813 | 57 | | |
| 3,6157 | 24 | 3,622 | 23 | | |
| 3,4714 | 31 | 3,479 | 33 | | |
| 3,3249 | 76 | 3,333 | 86 | | |
| 3,2120 | 72 | 3,220 | 71 | | |
| 3,0024 | 100 | 3,001 | 100 | | |
| 2,7542 | 51 | 2,773 | 35 | 2,751 | 12 |
| 2,6922 | 46 | 2,699 | 46 | | |
| 2,6803 | 19 | 2,618 | 8 | | |
| 2,5204 | 27 | - | - | 2,530 | 49 |
| | | | | 2,523 | 100 |
| 2,4068 | 15 | 2,406 | 17 | | |
| 2,3195 | 22 | - | - | 2,323 | 96 |
| | | | | 2,312 | 30 |
| 2,2717 | 23 | 2,276 | 20 | | |
| 2,2344 | 6 | 2,235 | 5 | | |
| 2,1923 | 7 | 2,193 | 7 | | |
| 2,1546 | 24 | 2,164 | 26 | | |
| 2,0037 | 74 | 2,067 | 76 | | |
| 2,0282 | 50 | 2,028 | 48 | | |
| 1,9689 | 19 | 1,973 | 21 | | |

3.1.2.2. Grupo B

Como dijimos anteriormente, a simple vista, las mezclas de este grupo no sufren ninguna variación con el tiempo, mantenidas a la temperatura ambiente.

Para determinar su comportamiento, se ha hecho el estudio de muestras a distintos tiempos desde la preparación de la mezcla, tanto por termogravimetría como por análisis térmico diferencial y análisis roentgenográfico. De las muestras muy envejecidas se ha obtenido también el espectro infrarrojo.

A continuación, damos los resultados de una de las mezclas de este grupo, la de tamaño de grano comprendido entre 0,080 y 0,060 mm., por ser idéntico el comportamiento de la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} (< 0,037 \text{ mm}) / \alpha\text{-PbO} (0,080\text{-}0,060 \text{ mm})$ 1/1 M.

3.1.2.2.1. Termogravimetría auxotérmica.

a) En la fig. 18 está representado el termograma hecho con una muestra tomada de la mezcla al día siguiente de su preparación. Se ha calentado sólo hasta 750°C puesto que, a temperaturas superiores, tiene lugar, únicamente, la disociación del SO_4Pb resultante de la reacción entre los componentes de la mezcla, según hemos visto ya repetidas veces en el estudio de las mezclas precedentes.

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha - \text{PbO} \ 1/1\text{M}$

al día siguiente de preparar la mezcla

Peso de la muestra 316,1mg.

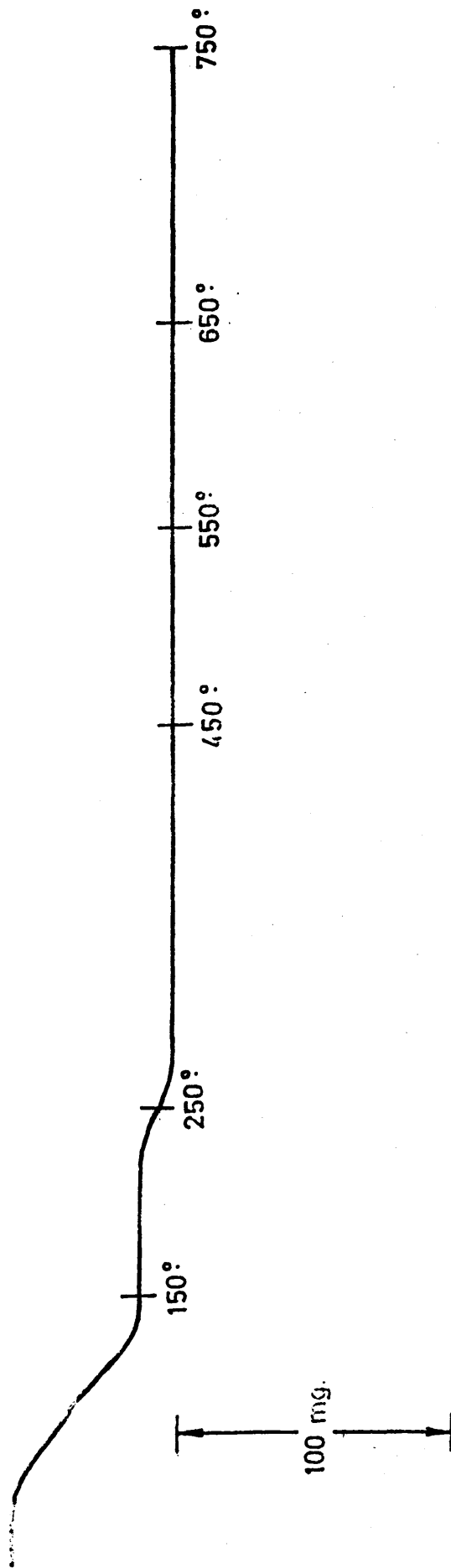
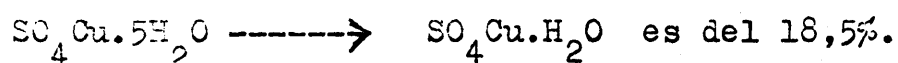


Fig. 18

La curva presenta únicamente dos caídas en la primera zona del calentamiento, que son idénticas a las de deshidratación del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Por otra parte, los porcentajes de pérdida de peso confirman que se trata precisamente de la deshidratación del sulfato de cobre pentahidratado. La primera pérdida, hasta los 150°C , es del 18,0% mientras que la teórica, correspondiente a la transformación



La segunda pérdida experimental es del 4,4%; la teórica para la transformación $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4\text{Cu}$, es del 4,6%. (Todos estos porcentajes están calculados con relación al peso de muestra a 600°C es decir $\text{SO}_4\text{Pb} + \text{CuO}$, pues para esta temperatura ya se está realizando la reacción de intercambio).

b) Se ha hecho un nuevo termograma a los 8 días de preparación de la mezcla. La curva obtenida está representada en la fig. 19. Nuevamente no se ha alcanzado la temperatura de disociación del SO_4Pb , por carecer de interés.

Se observan también aquí dos únicos escalones: el 1º, de los 75 a los 125°C aproximadamente, representa una pérdida de peso del 8,46%; el 2º, desde 200 a 400°C , tiene una pérdida del 4,6%.

$\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO } 1/1\text{M}$

a los 8 días de preparación de la mezcla

Peso de la muestra 353,1mg.

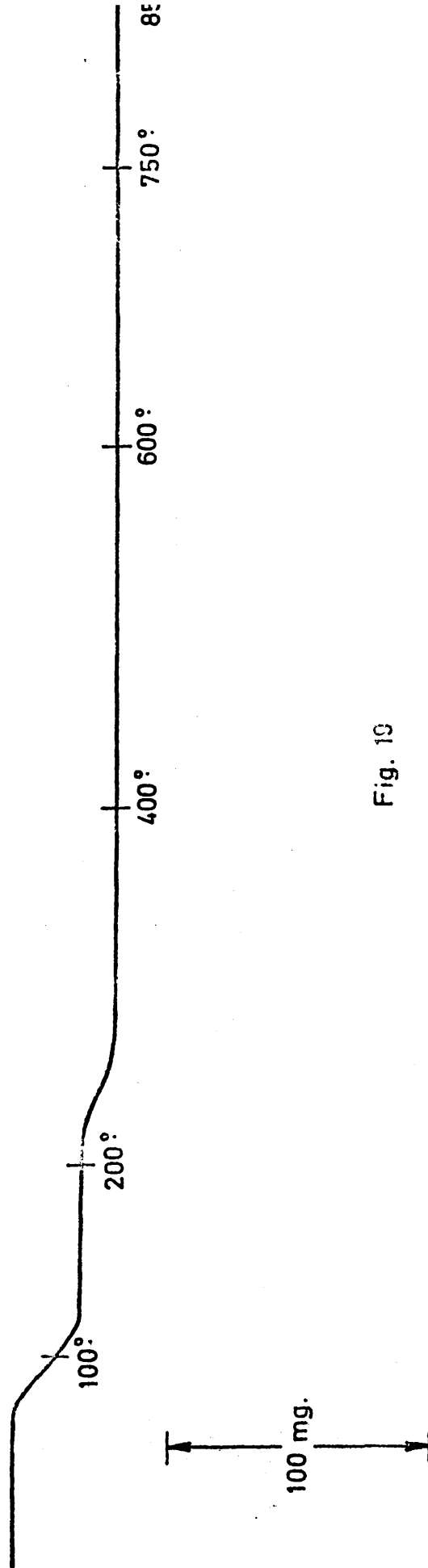
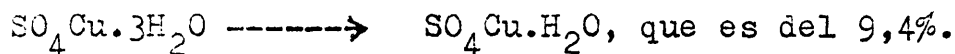


Fig. 19

La primera pérdida es algo inferior (exactamente en un 1%) al valor teórico de la transformación:



La pérdida del 2º escalón es casi idéntica a la teórica, correspondiente al paso de $\text{SO}_4\text{Cu}.\text{H}_2\text{O}$ a SO_4Cu , que es del 4,7%.

Este resultado termogravimétrico parece indicar que la presencia del $\alpha\text{-PbO}$ produce una deshidratación del $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}$, transformándolo en $\text{SO}_4\text{Cu}.3\text{H}_2\text{O}$.

c) Por último, en la fig. 20 tenemos el termograma obtenido a los 20 meses.

Volvemos a ver dos caídas. La primera se extiende desde los 75°C aproximadamente, hasta los 175°C, con un punto de inflexión sobre los 100°C aproximadamente. La pérdida, calculada como siempre sobre el residuo a 700°C, tiene el valor de 19,8%, valor algo superior a 18,5%, que representa la pérdida de peso teórica de la deshidratación $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4\text{Cu}.\text{H}_2\text{O}$.

La segunda caída, comienza a los 200°C aproximadamente y se extiende, prolongándose en pendiente muy suave, hasta casi los 650°C. Calculada la pérdida, resulta ser del 10,4% valor muy superior al que teóricamente corresponde a la pérdida de un mol de agua, y que es 4,7%.

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO}$ 1/1M

a los 20 meses de preparación de la mezcla

Peso de la muestra 353,1mg.

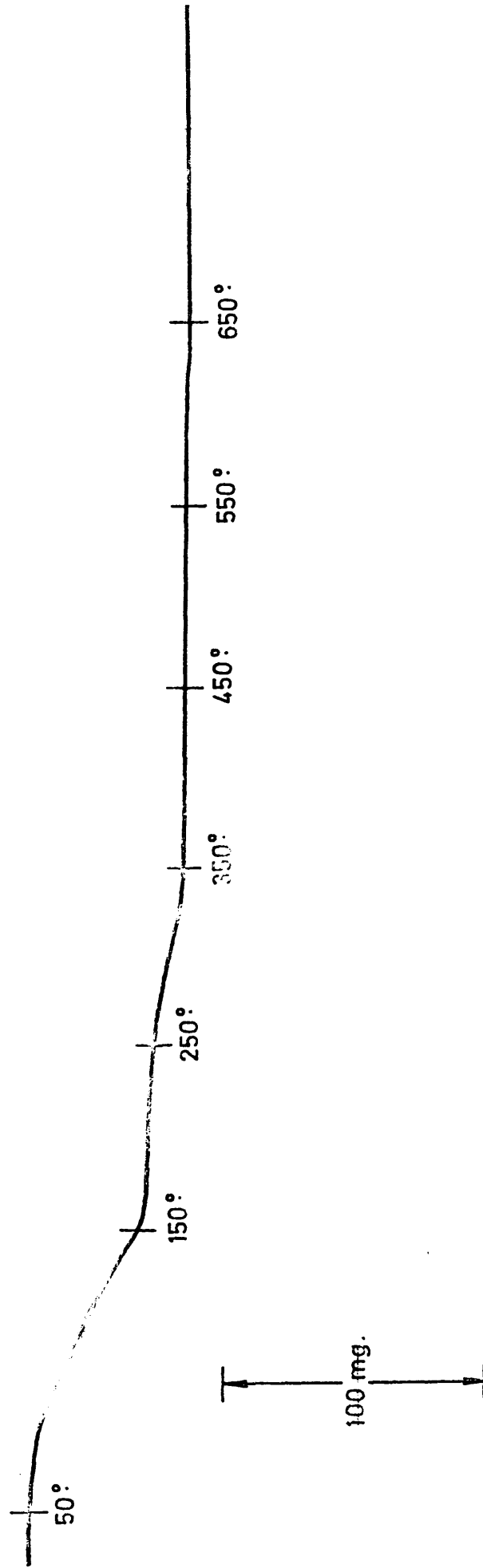


Fig. 20

Vemos, pues, que, a pesar de que las pérdidas de peso son superiores a las teóricas, la curva reproduce la forma de la de deshidratación del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Resulta que la muestra después de haberse deshidratado hasta convertirse en el trihidrato vuelve a tomar agua de la atmósfera para pasar de nuevo a pentahidrato.

3.1.2.2.2. Análisis térmico diferencial.

a) En la fig. 21 está representada la curva ATD obtenida a los 8 días de preparada la mezcla.

Esta curva de ATD confirma los resultados termogravimétricos al reproducir la curva de deshidratación del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Entre 500 y 770°C un gran pico exotérmico debido a la reacción $\text{SO}_4\text{Cu} + \alpha\text{-PbO} \longrightarrow \text{SO}_4\text{Pb} + \text{CuO}$.

b) En la fig. 22 la curva de ATD obtenida a los 7 meses de preparada la mezcla. La curva reproduce, en la zona de deshidratación, la correspondiente al $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, indicando que la muestra ha vuelto a hidratarse, pasando de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

La única diferencia observada con respecto a la curva del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ es la menor temperatura a que aparece cada uno de los tres picos de la deshidratación, lo que parece indicar que al rehidratarse la muestra las nuevas cinco moléculas de agua están más débilmente unidas que

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO} \ 1/1\text{M}$
 a los 8 días de preparación de la mezcla
 $v = 300^\circ/\text{h}$

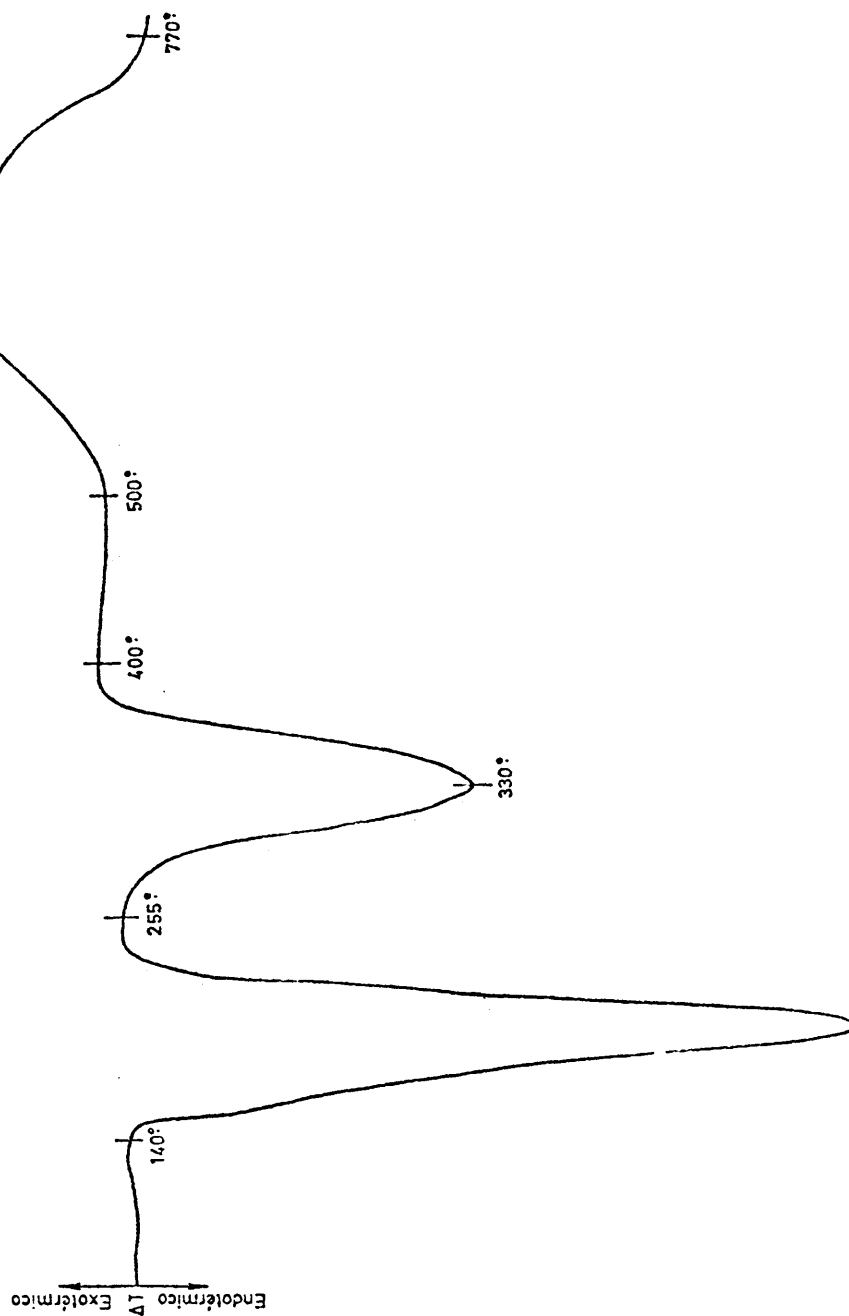


Fig. 21

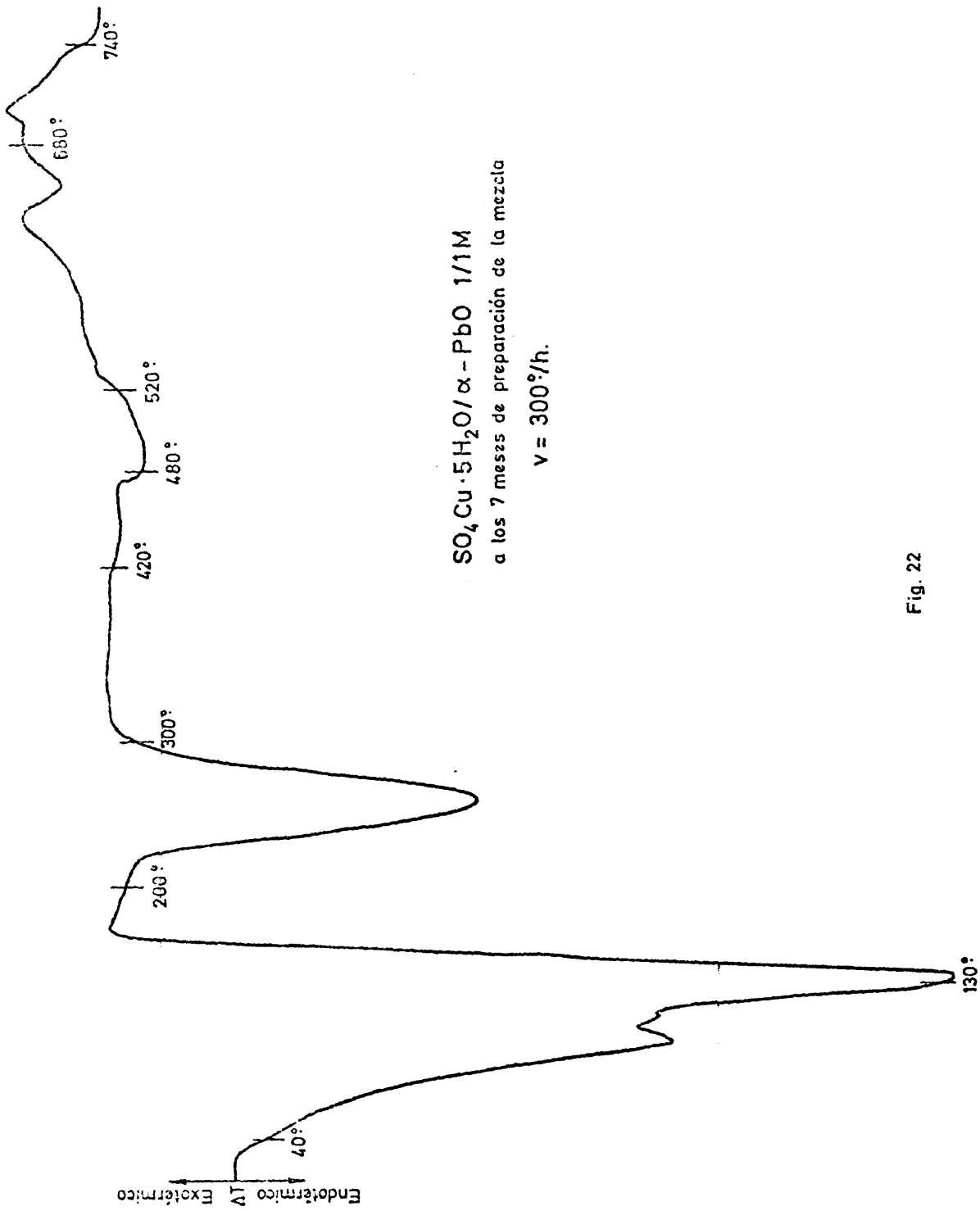


Fig. 22

lo estaban las correspondientes al primitivo pentahidrato.

3.1.2.2.3. Roentgenografía

a) En la tabla XXI se encuentran los valores del difractograma obtenido a los 30 días de preparada la mezcla. Resulta ser el de una mezcla de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\alpha\text{-PbO}$, poniendo de manifiesto la transformación del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ya vista en el estudio termoanalítico.

b) A los tres meses y medio se sigue obteniendo el mismo difractograma, como puede verse en la tabla XXII.

Resulta pues curioso constatar que, mientras el $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ es un compuesto altamente inestable, que se hidrata facilísimamente transformándose en $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, en presencia de $\alpha\text{-PbO}$, se mantiene inalterado durante más de tres meses.

c) En la tabla XXIII hemos representado el difractograma de la misma mezcla a los 7 meses de su preparación.

El diagrama es el de una mezcla de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\alpha\text{-PbO}$, es decir, que al cabo de mucho más tiempo el trihidrato ha vuelto a tomar agua transformándose en pentahidrato.

Habíamos visto en 3.1.2.1. que al producirse el

TABLA XXI

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO}$ 1/LM
(0,080-0,060 mm).30dias

ASTM. 12-262

 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

ASTM. 5-0561

 $\alpha\text{-PbO}$

| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
|--------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|
| 5,1135 | 58 | 5,09 | 65 | | |
| 4,8522 | 32 | 4,83 | 35 | | |
| 4,4445 | 100 | 4,40 | 100 | | |
| 3,9814 | 30 | 3,96 | 35 | | |
| 3,6582 | 59 | 3,65 | 55 | | |
| 3,4241 | 57 | 3,42 | 50 | | |
| 3,2581 | 71 | 3,24 | 65 | | |
| 3,1928 | 37 | 3,18 | 35 | | |
| 3,1131 | 44 | | | 3,115 | 100 |
| 3,0104 | 46 | 3,00 | 40 | | |
| 2,9760 | 30 | 2,970 | 20 | | |
| 2,8245 | 47 | 2,814 | 45 | | |
| 2,8116 | 45 | | | 2,809 | 62 |
| 2,5537 | 9 | 2,550 | 7 | | |
| 2,4980 | 47 | 2,494 | 40 | 2,510 | 18 |
| 2,4275 | 9 | | | | |
| 2,4055 | 7 | 2,420 | 9 | | |
| 2,3569 | 13 | 2,349 | 11 | | |
| 2,2794 | 43 | 2,275 | 35 | | |
| 2,2095 | 14 | 2,211 | 9 | | |
| 2,1035 | 12 | 2,103 | 11 | 2,124 | 1 |
| 1,9815 | 7 | | | 1,988 | 8 |
| 1,9454 | 11 | 1,938 | 11 | | |
| 1,9046 | 7 | 1,900 | 9 | | |
| 1,8671 | 20 | | | 1,872 | 37 |
| 1,8281 | 8 | 1,824 | 9 | | |
| 1,7631 | 11 | 1,762 | 11 | | |
| 1,7242 | 11 | 1,722 | 11 | | |
| 1,6946 | 17 | 1,693 | 15 | | |
| 1,6715 | 19 | 1,675 | 24 | 1,675 | 24 |
| 1,6388 | 11 | 1,638 | 7 | | |
| 1,6161 | 24 | 1,613 | 20 | | |

TABLA XXII

$\text{SO}_4\text{Cu.5H}_2\text{O}/\alpha\text{-PbO 1/1M}$ ASTM 12-262 ASTM 5-0561
 10,060-0,060 mm) 3 1/2 meses $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\alpha\text{-PbO}$

| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
|--------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|
| 5,1303 | 61 | 5,09 | 65 | | |
| 4,8942 | 31 | 4,83 | 35 | | |
| 4,4622 | 100 | 4,40 | 100 | | |
| 4,0098 | 33 | 3,96 | 35 | | |
| 3,6701 | 66 | 3,65 | 55 | | |
| 3,4397 | 50 | 3,42 | 50 | | |
| 3,2698 | 73 | 3,24 | 65 | | |
| 3,2052 | 39 | 3,18 | 35 | | |
| 3,1292 | 25 | | | 3,115 | 100 |
| 3,0253 | 43 | 3,00 | 40 | | |
| 2,9789 | 24 | 2,970 | 20 | 2,809 | 62 |
| 2,5615 | 9 | 2,550 | 7 | | |
| 2,5061 | 49 | 2,494 | 40 | 2,510 | 18 |
| 2,4377 | 10 | 2,420 | 9 | | |
| 2,4111 | 9 | | | | |
| 2,3659 | 16 | 2,349 | 11 | | |
| 2,2873 | 45 | 2,275 | 35 | | |
| 2,2155 | 12 | 2,211 | 9 | | |
| 2,1124 | 17 | 2,103 | 11 | | |
| 2,0910 | 17 | 2,079 | 11 | | |
| 1,9840 | 5 | | | 1,988 | 8 |
| 1,9560 | 14 | 1,938 | 11 | | |
| 1,9148 | 11 | 1,900 | 9 | | |
| 1,8588 | 18 | | | 1,872 | 37 |
| 1,8318 | 11 | 1,824 | 9 | | |
| 1,7643 | 11 | 1,762 | 11 | | |

TABLA XXIII

| SO ₄ Cu.5H ₂ O/α-PbO 1/lM (0,080-0,060 mm)7 meses | | ASTM 11-646 SO ₄ Cu.5H ₂ O | | ASTM 5-0561 α-PbO | |
|--|------------------|---|------------------|----------------------|------------------|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 5,7156 | 38 | 5,73 | 35 | | |
| 5,4868 | 51 | 5,48 | 55 | | |
| 5,2325 | 13 | 5,21 | 9 | | |
| 5,1540 | 22 | 5,15 | 25 | | |
| 4,8307 | 11 | 4,84 | 10 | | |
| 4,7260 | 100 | 4,73 | 100 | | |
| 4,6669 | 25 | 4,66 | 20 | | |
| 4,2750 | 18 | 4,28 | 13 | | |
| 3,9884 | 77 | 3,99 | 60 | | |
| 3,7047 | 71 | 3,71 | 85 | | |
| 3,5379 | 26 | 3,54 | 20 | | |
| 3,4502 | 12 | 3,45 | 17 | | |
| 3,3043 | 53 | 3,30 | 60 | | |
| 3,2581 | 22 | 3,26 | 20 | | |
| 3,1761 | 15 | 3,18 | 17 | | |
| 3,1185 | 17 | - | - | 3,115 | 100 |
| 3,0712 | 19 | 3,06 | 15 | | |
| 3,0445 | 24 | 3,05 | 30 | | |
| 2,9760 | 5 | 2,978 | 3 | | |
| 2,9070 | 11 | 2,904 | 11 | | |
| 2,8714 | 23 | 2,867 | 17 | | |
| 2,8280 | 48 | 2,824 | 40 | 2,809 | 62 |
| 2,7944 | 15 | 2,788 | 20 | | |
| 2,7477 | 53 | 2,749 | 50 | | |
| 2,7241 | 13 | 2,722 | 15 | | |
| 2,6883 | 9 | 2,687 | 9 | | |
| 2,6611 | 28 | 2,662 | 40 | | |
| 2,5615 | 9 | 2,562 | 7 | | |
| 2,5238 | 7 | 2,528 | 5 | 2,510 | 18 |
| 2,4402 | 10 | 2,449 | 5 | | |
| 2,4193 | 28 | 2,418 | 40 | | |
| 2,3587 | 10 | 2,359 | 9 | | |
| 2,1953 | 11 | 2,193 | 10 | | |
| 2,1401 | 15 | 2,140 | 11 | 2,124 | 1 |
| 2,0855 | 8 | 2,085 | 7 | | |
| 2,0243 | 24 | 2,025 | 20 | | |
| 2,0128 | 7 | 2,014 | 1 | | |
| 1,9831 | 12 | 1,981 | 9 | 1,988 | 8 |
| 1,9356 | 7 | 1,933 | 9 | | |
| 1,9125 | 11 | 1,915 | 9 | | |
| 1,9027 | 9 | 1,905 | 10 | | |
| 1,8882 | 12 | 1,890 | 11 | | |
| 1,8725 | 9 | 1,885 | 7 | 1,872 | 37 |

envejecimiento de la mezcla el α -PbO en exceso tomaba agua y carbónico del aire transformándose en hidrocerusita.

Parece lógico pensar que el α -PbO de esta mezcla, que se encuentra en las mismas condiciones de humedad y carbónico que la anterior, debe sufrir la misma transformación. Esta carbonatación superficial del α -PbO explicaría que el $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se transforme ahora en $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Ahora bien, a partir del diagrama de rayos X no puede afirmarse la presencia de hidrocerusita en la mezcla pues todas aquellas de sus líneas presentes en el diagrama están solapadas con otras del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

d) Por último, en la tabla XXIV aparece el diagrama obtenido de la mezcla a los 28 meses.

Como puede observarse, el diagrama es idéntico al de la tabla XXIII.

Para ver si hay verdaderamente carbonatos en las mezclas envejecidas se hizo su análisis por infrarrojo.

En la fig. 23 encontramos el espectro infrarrojo entre 4000 y 400 cm^{-1} de la mezcla a los 7 meses de preparada.

La banda de carbonatos no solapada con otras de sulfatos es la 1420 cm^{-1} correspondiente a la vibración ν_3 .

TABLA XXIV

$\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}/\alpha\text{-PbO}$ 1/lM
(0,080-0,060 mm) 28 meses

ASTM 11-646
 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

ASTM 5-0561
PbO (red)

| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
|--------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|
| 5,7192 | 16 | 5,73 | 35 | | |
| 5,6827 | 11 | 5,68 | 20 | | |
| 5,5173 | 24 | 5,48 | 55 | | |
| 5,2172 | 6 | 5,21 | 9 | | |
| 5,1746 | 8 | 5,15 | 25 | | |
| 5,0291 | 28 | - | - | 5,018 | 5 |
| 4,8437 | 6 | 4,84 | 10 | | |
| 4,7410 | 43 | 4,73 | 100 | | |
| 4,2872 | 8 | 4,28 | 13 | | |
| 4,0008 | 28 | 4,00 | 11 | | |
| 3,7123 | 33 | 3,71 | 85 | | |
| 3,5420 | 9 | 3,54 | 20 | | |
| 3,4566 | 5 | 3,45 | 17 | | |
| 3,3055 | 19 | 3,30 | 60 | | |
| 3,2545 | 8 | 3,26 | 20 | | |
| 3,1816 | 8 | 3,18 | 17 | | |
| 3,1238 | 100 | - | - | 3,115 | 100 |
| 3,0639 | 9 | 3,06 | 15 | | |
| 3,0455 | 10 | 3,05 | 30 | | |
| 3,0153 | 4 | 2,97 | 3 | | |
| 2,9051 | 5 | 2,904 | 11 | | |
| 2,8642 | 7 | 2,867 | 17 | | |
| 2,8072 | 55 | 2,824 | 40 | 2,809 | 62 |
| 2,7859 | 13 | 2,788 | 20 | | |
| 2,7608 | 18 | 2,749 | 50 | | |
| 2,7240 | 5 | 2,722 | 15 | | |
| 2,6638 | 9 | 2,662 | 40 | | |
| 2,4959 | 87 | - | - | 2,510 | 18 |
| 2,4086 | 9 | 2,405 | 9 | | |
| 2,1348 | 5 | 2,123 | 1 | 2,124 | 1 |
| 2,0696 | 3 | 2,054 | 3 | | |
| 2,0256 | 8 | 2,025 | 20 | | |
| 1,9825 | 22 | 1,981 | 9 | 1,988 | 8 |
| 1,8735 | 39 | 1,885 | 7 | 1,872 | 37 |

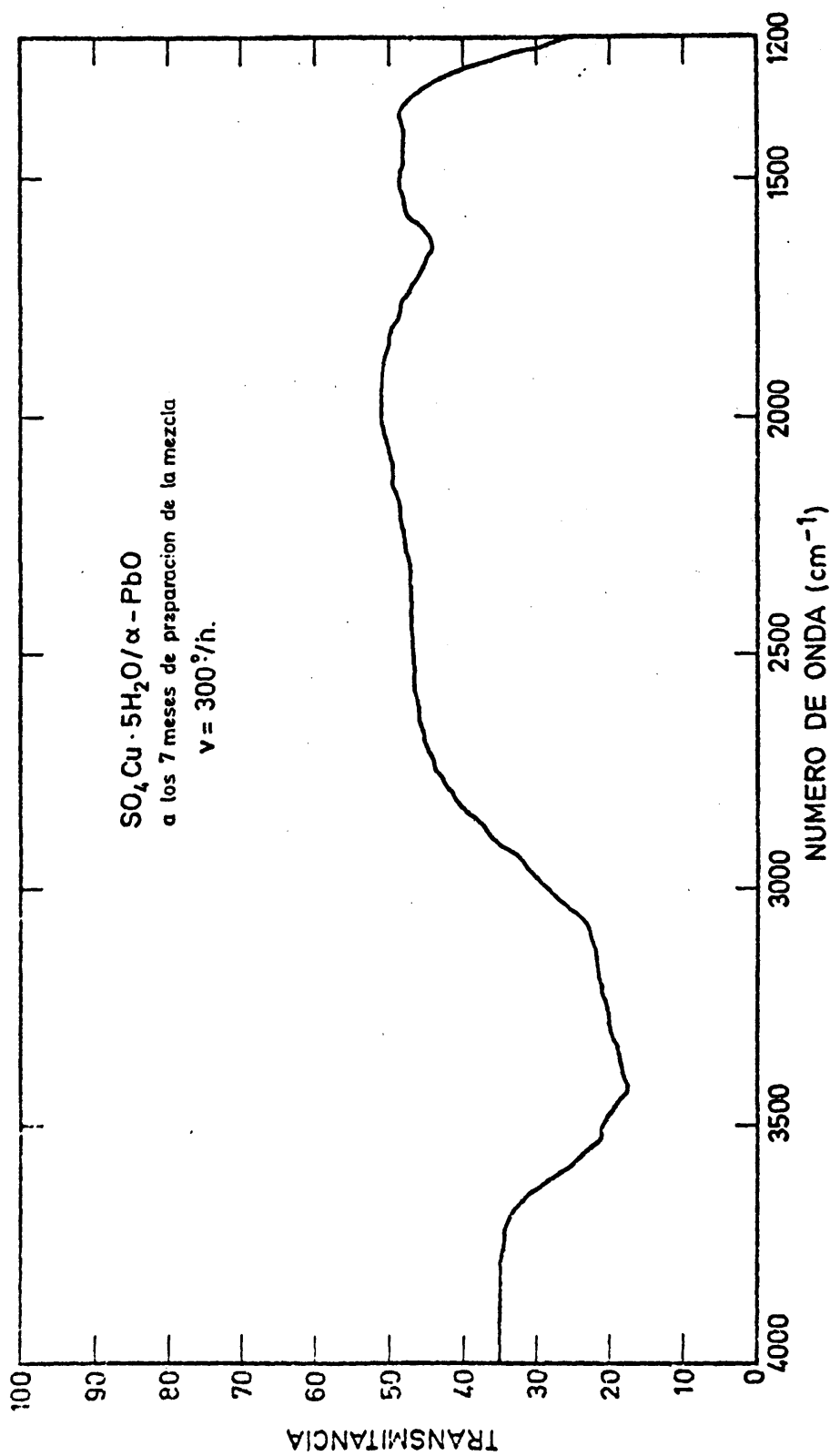


Fig. 23

Como puede verse esa banda es casi imperceptible.

En cambio, en el espectro obtenido a los 10 meses y medio (fig. 24) la banda a 1420 cm^{-1} es perfectamente visible.

Se deduce de estos resultados que a los 7 meses el fenómeno de carbonatación del α -PbO, no está todavía lo suficientemente avanzado como para poder detectarlo en infrarrojo, lo que no quiere decir que no exista, pues parece evidente que ese fenómeno es la causa de la desactivación del α -PbO.

Por otra parte, la presencia de carbonatos, puesta de manifiesto por infrarrojo, explica los resultados del termograma obtenido a los 20 meses de preparada la mezcla. Hemos visto allí que la 2ª caída, que comienza a los 200° , es superior en un 5,7% al valor teórico correspondiente a la transformación $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4\text{Cu}$. Pero es que la hidrocerusita, compuesto en que se transforma, como dijimos, el óxido de plomo por envejecimiento en la atmósfera, comienza su descomposición sobre los 200° y se prolonga en suave pendiente hasta los 600° .

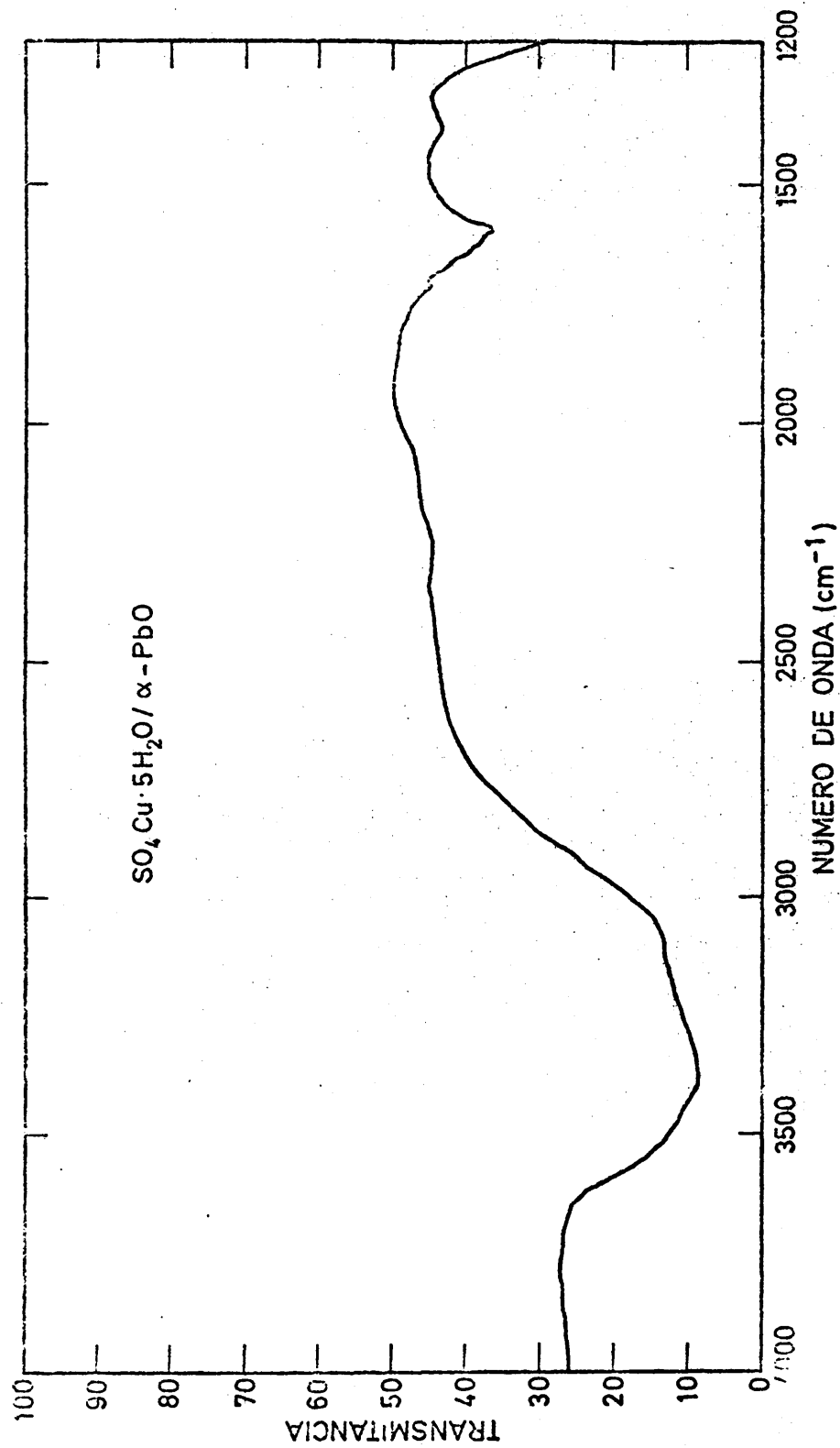


Fig. 24

3.1.3. $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$

El estudio roentgenográfico anterior ponía de manifiesto la formación de una hidroxisal de cobre, concretamente la brochantita, en la reacción, a temperatura ambiente, entre el α -PbO y el $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. De esto parece desprenderse que las curvas TG y ATD de la reacción están muy relacionadas con las correspondientes curvas de dicha hidroxisal. Para confirmar todo esto, decidimos preparar brochantita en el laboratorio y hacer el estudio térmico y roentgenográfico de la misma.

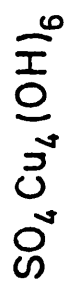
3.1.3.1. Preparación de brochantita.

Se siguió el método dado por D. Smith (citado por Mellor (40)), sustituyendo la potasa por sosa.

La muestra, después de secada al aire, fue identificada como brochantita por roentgenografía. El diagrama obtenido coincide con el patrón ASTM- 13-398, de este compuesto (Tabla XXV)

3.1.3.2. Termogravimetría auxotérmica.

La fig. 25 representa uno de los termogramas obtenidos. Se observa en él, una primera caída, que empieza a la temperatura ambiente y termina antes de los 500°C ; en ella puede apreciarse sobre los 150°C un punto de in-



$v = 300^\circ \text{ h.}$

Peso de la muestra 300 mg.

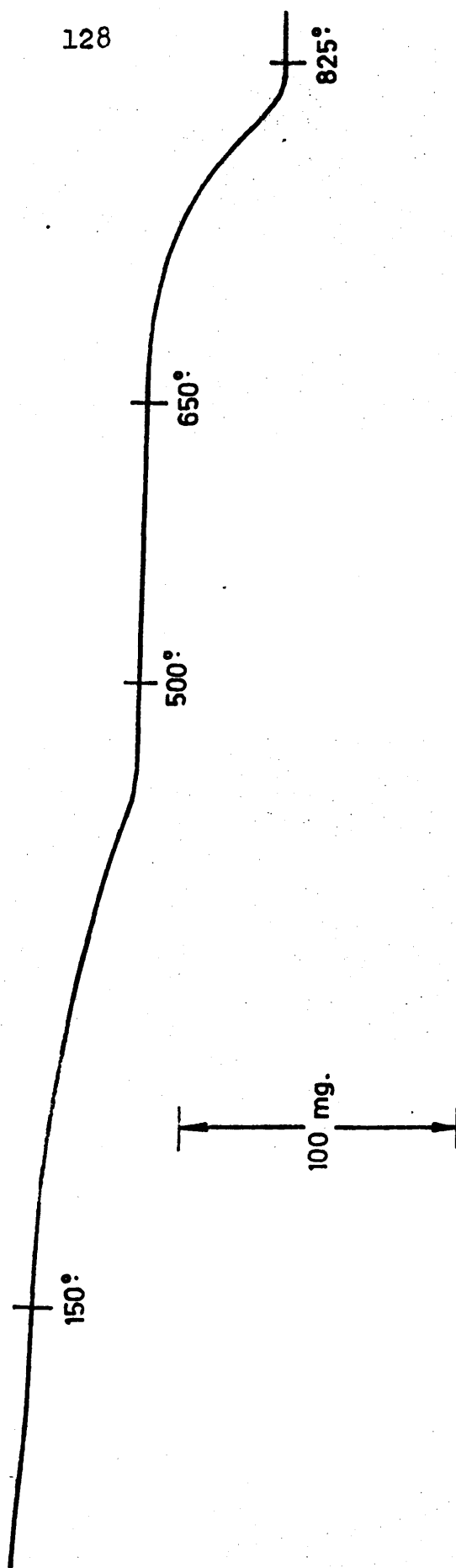


Fig. 25

TABLA XXV $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$

Te ambiente

 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$

ASTM 13-398

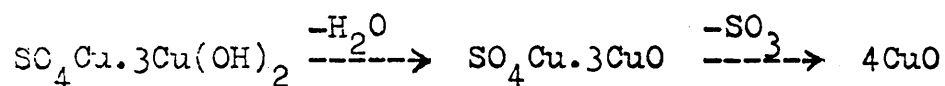
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
|--------|------------------|-------|------------------|
| 7,7215 | 6 | 7,80 | 8 |
| 6,4580 | 25 | 6,38 | 40 |
| 5,3518 | 38 | 5,36 | 40 |
| 4,8968 | 8 | 4,93 | 6 |
| 3,8885 | 61 | 3,90 | 85 |
| 3,1728 | 34 | 3,19 | 40 |
| 2,9051 | 19 | 2,923 | 20 |
| 2,675 | 33 | 2,678 | 50 |
| 2,5974 | 18 | 2,601 | 18 |
| 2,5128 | 100 | 2,521 | 100 |
| 2,4498 | 26 | 2,466 | 10 |
| | | 2,460 | 14 |
| 2,3749 | 15 | 2,386 | 14 |
| 2,2794 | 10 | 2,266 | 14 |
| 2,1791 | 20 | 2,190 | 14 |
| 2,1323 | 8 | 2,140 | 10 |
| 2,0900 | 8 | 2,099 | 2 |
| 2,0741 | 8 | 2,079 | 8 |
| 2,0085 | 10 | 2,016 | 8 |
| 1,9632 | 4 | 1,969 | 3 |
| 1,9030 | 4 | 1,909 | 4 |
| 1,8771 | 9 | 1,885 | 4 |

flexión.

Después de un tramo horizontal entre los 500 y 650°C. aproximadamente, una segunda caída que termina sobre los 825°C.

La primera caída corresponde, verosímilmente, a la pérdida de agua; la segunda, al desprendimiento del anhídrido sulfúrico: las pérdidas de peso respectivas, calculadas sobre el peso del escalón 500-650°C., son: 20,7% y 21,1%.

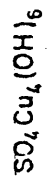
Las pérdidas teóricas de las reacciones



calculadas sobre el peso de $\text{SO}_4\text{Cu}.3\text{CuO}$ son, respectivamente, 13,56% y 20,10%. Para la pérdida del anhídrido sulfúrico hay un buen acuerdo entre el valor teórico y el experimental; no así en cuanto a la pérdida de agua, pues la experimental es muy superior a la correspondiente a la pérdida del agua de los hidroxilos de la brochantita.

Tratando de diferenciar las dos partes de la primera caída, separadas por el punto de inflexión, se ha hecho un nuevo termograma de la muestra hasta los 600°C, pero empleando una velocidad de calentamiento de 150°C/h. (fig. 25).

El punto de inflexión del termograma precedente



$v = 150^\circ/\text{h}$.

Peso de la muestra 419 mg.

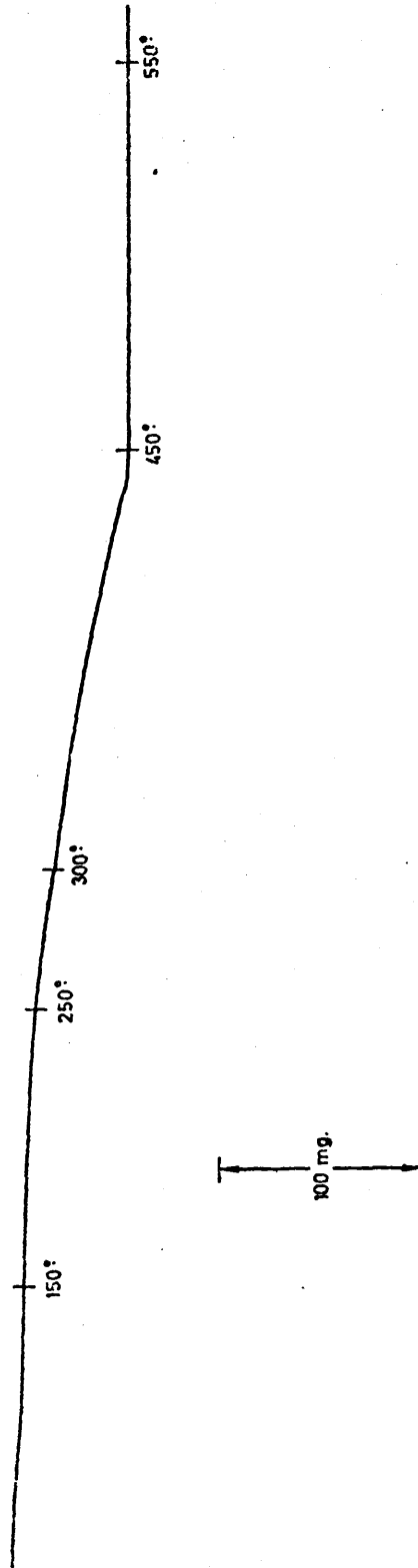


Fig. 26

se ha convertido ahora en un pequeño tramo horizontal, que permite distinguir fácilmente dos caídas diferentes.

Hecho el cálculo correspondiente para cada una de ellas se han encontrado los valores siguientes:

1ª caída, de la temperatura ambiente a los 150°C, 2,3%.

2ª caída, entre 150-450°C, 13,5% (este valor si que coincide con el teórico antes dado, 13,56%).

La brochantita suele obtenerse con una cantidad variable de agua de hidratación: $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que se pierde antes de los 150°C.

En nuestro caso, x tiene el valor de 0,5 (teóricamente, 2,26% del peso de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{CuO}$).

Se ha tomado muestra en el escalón entre 500-650°C, que, según acabamos de indicar, corresponde a la brochantita deshidratada.

Hecho un diagrama de rayos X se ha encontrado que la muestra corresponde a una mezcla de dolerofanita ($\text{SO}_4\text{Cu} \cdot \text{CuO}$), patrón ASTM 13-189 y CuO , patrón ASTM 5-0661 (Tabla XXVI).

Este resultado indica que la deshidratación de la brochantita transcurre según la reacción siguiente:

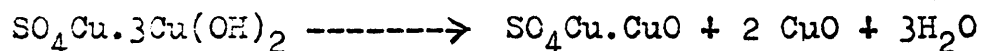


TABLA XXVI

| CuSO ₄ (OH) ₆ muestra c) T = 600°C | | CuO ASTM 5-0661 | | Cu ₂ (SO ₄)O ASTM 13-189 | |
|--|------------------|--------------------|------------------|--|------------------|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 6,439 | 72 | | | 6,443 | 50 |
| 4,913 | 9 | | | 4,935 | 2 |
| 4,741 | 27 | | | 4,760 | 12 |
| 4,643 | 16 | | | 4,659 | 2 |
| 3,941 | 6 | | | 3,956 | 2 |
| 3,624 | 87 | | | 3,623 | 100 |
| 3,398 | 17 | | | 3,408 | 4 |
| 3,224 | 9 | | | 3,228 | 2 |
| 3,151 | 16 | | | 3,156 | 10 |
| 2,829 | 21 | | | 2,835 | 8 |
| 2,769 | 49 | 2,751 | 12 | 2,776 | 20 |
| 2,677 | 9 | | | 2,678 | 2 |
| 2,612 | 84 | | | 2,615 | 40 |
| 2,524 | 100 | 2,530 | 49 | | |
| | | 2,523 | 100 | | |
| 2,466 | 14 | | | 2,468 | 4 |
| 2,375 | 10 | | | 2,377 | 4 |
| 2,319 | 97 | 2,323 | 96 | | |
| | | 2,312 | 30 | | |
| 2,252 | 51 | | | 2,256 | 30 |
| 2,021 | 23 | | | 2,028 | 14 |
| 1,971 | 10 | 1,959 | 3 | 1,979 | 4 |
| 1,861 | 29 | 1,866 | 25 | 1,868 v | 2 |
| 1,818 | 7 | | | 1,819 | 4 |
| 1,763 | 22 | 1,778 | 2 | 1,767 | 12 |
| 1,708 | 10 | 1,714 | 8 | 1,704 | 2 |
| 1,674 | 13 | | | 1,678 | 6 |
| 1,640 | 10 | | | 1,642 | 6 |
| 1,598 | 11 | 1,581 | 14 | 1,600 | 4 |
| 1,578 | 24 | | | 1,579 | 6 |
| 1,503 | 20 | 1,505 | 20 | 1,512 | 2 |
| 1,456 | 9 | | | 1,469 | 4 |

con el paso intermedio por un producto amorfo, del que hablamos en la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO } 1/1\text{M}$ y volveremos a hacerlo al estudiar la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-PbO } 1/1\text{M}$.

Hay que tomar precauciones para que la muestra no se hidrate; de no hacerlo, el resultado es antlerita y óxido de cobre.

3.1.3.3. Análisis térmico diferencial.

La fig. 27 reproduce la curva de ATD obtenida para nuestra brochantita, de fórmula $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

La pérdida del medio mol de agua se manifiesta por un pico endotérmico de máximo sobre los 165°C aproximadamente. *

Nada más alcanzada la línea de trabajo, se inicia un segundo pico endotérmico muy grande, con el máximo a los 500°C aproximadamente.

Dentro de este gran pico endotérmico se aprecian otros dos, pequeños, no suficientemente diferenciados, lo que hace imposible su estudio. La razón de su existencia podría residir en una distinta labilidad de los tres hidroxilos. * *

* Habida cuenta de las diferentes condiciones técnicas de los aparatos de ATG y ATD usados por nosotros, la correspondencia de temperaturas, entre termogramas y curvas de ATD puede considerarse buena (41).

* * Pannetier y colaboradores (39) han constatado en infrarrojo la existencia de varias frecuencias ν_{OH} , que ^{se} explican por la existencia de puentes O-H...O de longitud diferente.

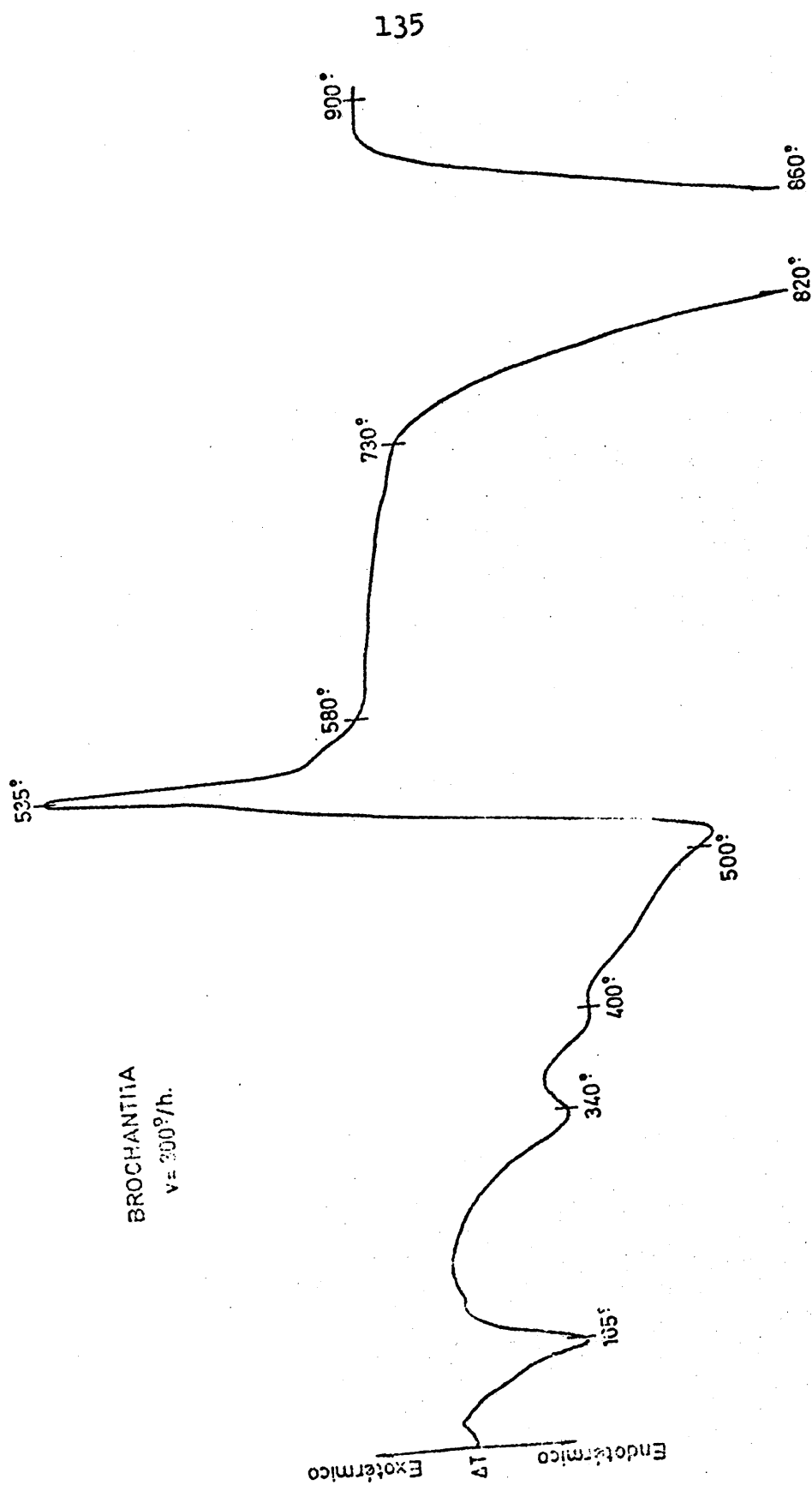


Fig. 27

A este pico endotérmico se enlaza un pico exotérmico, muy agudo, con el máximo a 535°C.

Por último, un nuevo pico endotérmico, muy grande, con el máximo sobre los 845°C aproximadamente, que corresponde al desprendimiento de anhídrido sulfúrico, medio en termogravimetría.

3.1.3.4. Roentgenografía.

Nuevamente se ha hecho el estudio roentgenográfico sobre muestras tomadas en puntos singulares de la curva de ATD, concretamente, a 510, 600 y 900°C, que corresponden: el 1º, al momento en que ha terminado el pico endotérmico de deshidratación de la brochantita, el 2º, al final del pico exotérmico, y el 3º, después del pico endotérmico de desprendimiento de sulfúrico.

Brochantita calcinada a 510°C (Muestra a) .

El diagrama indica que se trata de un producto amorfo. La presencia de algo de óxido cúprico cristalino se manifiesta por cinco líneas, de pequeña intensidad absoluta, que corresponden, dos de ellas, a líneas características, y las otras tres, a otras, cuyas intensidades relativas se encuentran entre las mayores del diagrama.

Brochantita calcinada a 600°C (Muestras b) y c)

La muestra b) es una muestra que, después de sacada del horno de ATD a 600°C, se conservó, sin tomar ninguna precaución especial, hasta el momento de su estudio por rayos X.

Hecho el diagrama resultó ser el de una mezcla de dos componentes: CuO y $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (antlerita), patrón ASTM 7-407 (Tabla XXVII).

Dado que a la temperatura de calcinación de esta muestra estaba excluida la presencia de agua, hubo que concluir que se había producido la hidratación de la misma al encontrarse, a temperatura ambiente, en una atmósfera no exenta de humedad.

Por eso se preparó la muestra c) tomando la precaución de guardarla, inmediatamente después de sacarla del horno, en un recipiente parafinado.

Hecho el diagrama correspondiente resultó ser el de una mezcla de CuO y $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot \text{CuO}$ (dolerofanita) patrón ASTM 13-189 (Tabla XXVI).

Estos resultados prueban, por una parte, que el pico exotérmico que aparece en la curva de ATD de la brochantita entre los 510-580°C, corresponde a la formación del monoxisulfato de cobre, por otra parte, que la mezcla

TABLA XXVII

| Cu ₂ SO ₄ (OH) ₆ muestra b) T = 600°C | | CuO ASTM 5-0661 | | 3CuO.SO ₃ .2H ₂ O ASTM 7-407 | |
|--|------------------|--------------------|------------------|---|------------------|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 6,7319 | 12 | | | 6,80 | 11 |
| 6,0454 | 29 | | | 6,01 | 26 |
| 5,3421 | 19 | | | 5,40 | 23 |
| 4,8306 | 100 | | | 4,86 | 100 |
| 4,4912 | 9 | | | 4,52 | 9 |
| 4,1295 | 8 | | | 4,13 | 8 |
| 3,7697 | 13 | | | 3,79 | 16 |
| 3,5955 | 77 | | | 3,60 | 77 |
| 3,3939 | 25 | | | 3,40 | 31 |
| 3,3310 | 13 | | | 3,34 | 9 |
| 3,0826 | 13 | | | 3,09 | 16 |
| 3,0014 | 18 | | | 3,00 | 18 |
| 2,7411 | 16 | 2,751 | 12 | 3,76 | 12 |
| 2,6727 | 61 | | | 2,68 | 77 |
| 2,5446 | 66 | | | 2,566 | 85 |
| | | 2,530 | 49 | | |
| 2,5197 | 85 | 2,523 | 100 | 2,503 | 26 |
| | | | | | |
| 2,4275 | 17 | | | 2,430 | 13 |
| | | | | | |
| 2,3189 | 77 | 2,323 | 96 | 2,315 | 7 |
| | | 2,312 | 30 | | |
| | | | | | |
| 2,2467 | 11 | | | 2,259 | 13 |
| 2,1204 | 51 | | | 2,131 | 69 |
| 2,0606 | 13 | | | 2,065 | 18 |
| 2,0299 | 12 | | | 2,034 | 20 |
| 1,9985 | 5 | | | 2,004 | 4 |
| 1,9395 | 8 | 1,959 | 3 | 1,946 | 9 |
| 1,8610 | 20 | 1,866 | 25 | | |
| 1,8280 | 8 | | | 1,835 | 12 |
| 1,8057 | 13 | 1,778 | 2 | 1,801 | 2 |
| 1,7083 | 8 | 1,714 | 8 | 1,711 | 6 |
| 1,6326 | 12 | | | 1,634 | 16 |
| 1,5778 | 9 | 1,581 | 14 | 1,566 | 13 |
| 1,5642 | 12 | | | | |
| 1,5489 | 13 | | | 1,551 | 15 |
| | | | | 1,511 | 12 |
| 1,5021 | 25 | 1,505 | 20 | 1,500 | 9 |
| | | | | | |
| 1,4818 | 15 | | | 1,481 | 21 |

dolerofanita - óxido de cobre no es estable en presencia de agua reaccionan formando antlerita.

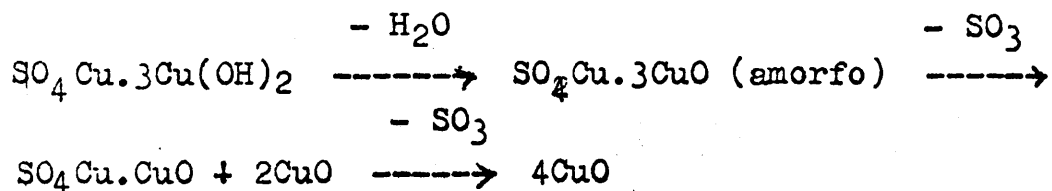
La presencia de antlerita en la muestra b) se confirmó, todavía, por espectroscopía infrarroja. Según ha sido probado por Pannetier (39), los espectros de brochantita y antlerita, en la zona correspondiente a las vibraciones OH, son totalmente diferentes entre sí y característicos de cada compuesto.

El espectro de la muestra b) reproduce el de la antlerita, dado por dicho autor.

Brochantita calcinada a 900°C (muestra d)

Como cabía esperar, una vez terminados todos los diferentes fenómenos, que se producen en el calentamiento de la brochantita, el diagrama de esta muestra reproduce exactamente el del óxido cúprico.

El comportamiento térmico de la brochantita puede, pues, representarse por las reacciones siguientes:



Por otra parte, la mezcla dolerofanita - óxido de cobre toma agua inmediatamente dando antlerita, según la reacción siguiente:



Este estudio de la brochantita, que acabamos de exponer, ha servido para identificar los resultados termogravimétricos y de análisis térmico diferencial, obtenidos en el estudio de la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu.5H}_2\text{O}/\alpha\text{-PbO}$ 1/1 M. Ha servido también para confirmar que las suposiciones hechas sobre las reacciones, que tienen lugar durante el calentamiento progresivo de dicha mezcla, eran justas.

3.1.4. $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}/\alpha\text{-PbO}$ 4/3 M

Hemos ya visto al hablar en 3.1.2.1. de las mezclas que forman el que hemos llamado grupo A, que en la reacción entre el $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}$ y el $\alpha\text{-PbO}$ en relación equimolecular, a temperatura ambiente, queda un resto de $\alpha\text{-PbO}$, exactamente 1/3 de mol sin reaccionar.

Hemos pensado que sería interesante ver cual es el comportamiento de la mezcla si no está presente ese exceso de óxido de plomo.

A ese fin, hemos preparado una mezcla en relación $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}/\alpha\text{-PbO}$ 4/3M de tamaño de grano $< 0,037$ mm.

Lo mismo que ocurría con la mezcla equimolecular, hay un humedecimiento y un cambio de color de la muestra poco después de preparada, lo que indica que en estas nuevas condiciones existe también una reacción a temperatura ambiente.

Para establecer cual es esa reacción se ha hecho un estudio roentgenográfico y termoanalítico de la mezcla.

3.1.4.1. Roentgenografía

Se han hecho difractogramas de la mezcla a los 8 días y a los 70 días desde su preparación.

El correspondiente a los 8 días se encuentra reproducido en la tabla XXVIII.

Como puede verse se trata del diagrama de una mezcla de distintos componentes. Junto al $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y al α - PbO , productos de partida, aparecen netamente representados el $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, indicador de la deshidratación que está sufriendo el sulfato inicial, y el SO_4Pb , cuya presencia pone de manifiesto, sin lugar a dudas, la existencia de una reacción a la temperatura ambiente entre los productos de partida.

En la tabla XXIX, encontramos el diagrama de la mezcla a los 70 días.

La mezcla, mucho más evolucionada, sigue mostrando la presencia del SO_4Pb , ahora como componente mayor, pues su línea 100 es la que justifica la 100 del diagrama.

Junto con él están presentes en la mezcla dos hidroxisulfatos de cobre: antlerita ($3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y, en menor proporción, la brochantita $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6]$, que era la única hidroxisal de la mezcla equimolecular, y que constituyen la etapa final de la deshidratación del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

No se observa la presencia de α - PbO .

3.1.4.2. Análisis térmico diferencial

Se han hecho las curvas de ATD de muestras to-

TABLA XXVIII.

| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO } 4/3 \text{ M}$ 0,037 mm. 8 dias | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ASTM 11-646 | $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ASTM 12-262 | SO_4 ASTM. 5-0577 | PbO rojo ASTM 5-0561 | |
|--|--|--|-------------------------------|-------------------------|------------------|
| dÅ | I/I _L | dÅ | I/I _L | dÅ | I/I _L |
| 10,734 | 54 | 10,4 | 5 | | |
| 5,7009 | 100 | 5,73 5,68 | 35 20 | | |
| 5,4566 | 43 | 5,48 | 55 | | |
| 5,3679 | 40 | | | | |
| 5,1185 | 12 | 5,15 | 25 | | |
| 4,7037 | 99 | 4,73 | 100 | | |
| 4,6306 | 39 | 4,66 | 20 | | |
| 4,4030 | 11 | 4,40 | 100 | | |
| 4,2669 | 64 | | | | |
| 3,9621 | 59 | 3,96 | 35 | | |
| 3,8015 | 39 | | | | |
| 3,6302 | 91 | 3,65 | 55 | | |
| 3,5856 | 19 | 3,57 | 7 | | |
| | | | | | |
| 3,4700 | 28 | 3,48 3,45 | 7 17 | | |
| | | | | | |
| 3,3273 | 57 | | | | |
| 3,2995 | 23 | 3,28 | 9 | | |
| 3,2143 | 48 | 3,24 | 65 | | |

TABLE XXVIII (Continuación)

| SO ₄ Cu. 5H ₂ O / α-PbO 4/3 M 0,037 mm. 8 días | CuSO ₄ ·5H ₂ O ASTM 11-646 | CuSO ₄ ·3H ₂ O ASTM 12-262 | SO ₄ Pb ASTM. 5-0577 | PbO rojo ASTM 5-0561 | | | |
|---|---|---|------------------------------------|-------------------------|------------------|-------|-----|
| dÅ | I/I ₁ | dÅ | I/I ₁ | dÅ | I/I ₁ | | |
| 3,1761 | 14 | 3,18 | 17 | 3,18 | 35 | 3,115 | 100 |
| 3,1131 | 42 | | | | | | |
| 3,0763 | 9 | 3,06 | 15 | | | | |
| 3,0183 | 65 | 3,05 | 30 | 3,00 | 40 | 3,001 | 100 |
| 2,8996 | 16 | 2,880 | 3 | | | | |
| 2,8616 | 10 | 2,867 | 17 | | | | |
| 2,8047 | 22 | 2,824 | 40 | 2,814 | 45 | | 62 |
| 2,7592 | 22 | 2,749 | 50 | 2,743 | 25 | 2,773 | 35 |
| 2,6938 | 39 | 2,687 | 9 | | | 2,699 | 46 |
| 2,6436 | 12 | 2,662 | 40 | 2,660 | 7 | 2,618 | 8 |
| 2,6114 | 6 | 2,639 | 3 | | | | |
| 2,5700 | 10 | 2,571 | 1 | 2,550 | 7 | | |
| 2,5115 | 8 | 2,528 | 5 | 2,494 | 40 | | |
| 2,4180 | 13 | 2,418 | 40 | | | | |
| 2,4037 | 14 | 2,405 | 9 | 2,420 | 9 | 2,406 | 17 |
| 2,3522 | 11 | 2,359 | 9 | 2,349 | 11 | | |
| 2,2717 | 13 | 2,280 | 3 | 2,275 | 35 | 2,276 | 20 |
| 2,1897 | 10 | 2,193 | 10 | | | 2,193 | 7 |

144

TABLA XXVIII (Continuación)

| SO_4 Cu.5H 2O / \propto -PbO 4/3 M 0,037 mm. 8 días | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ASTM 11-262 | $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ASTM 12-262 | $\text{SO}_4 \text{Pb}$ ASTM.5-0577 | PbO rojo ASTM 5-0561 |
|--|--|--|--|-------------------------|
| $d\lambda$ | $d\lambda$ | $d\lambda$ | $d\lambda$ | $d\lambda$ |
| I/I_1 | I/I_1 | I/I_1 | I/I_1 | I/I_1 |
| 2,1567 | 2,140 | 11 | 2,164 | 26 |
| 2,1362 | 2,123 | 1 | 2,133 | 5 |
| 2,0655 | 2,084 | 3 | 2,067 | 76 |
| 2,0217 | 2,025 | 20 | 2,031 | 34 |
| 1,9497 | 1,946 | 5 | 1,973 | 21 |
| 1,9110 | 1,915 | 9 | 1,905 | 3 |
| 1,8993 | 1,890 | 11 | 1,879 | 6 |
| 1,8838 | 1,885 | 7 | 1,872 | 37 |

TABLA XXIX

| SO ₄ Cu. 5H ₂ O / α - PbO 4/3 M 0,037 mm 70 días | SO Pb ASTM -5-0577 | 3CuO. SO ₂ . 2H ₂ O ASTM. 7-407 | Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ASTM. 13-398 | | |
|---|-----------------------|--|---|-------|------------------|
| dÅ | I/I ₁ | dÅ | I/I ₁ | dÅ | I/I ₁ |
| 6,8042 | 5 | 6,80 | 11 | 6,38 | 40 |
| 6,3565 | 6 | - | - | - | - |
| 5,9764 | 8 | 6,01 | 26 | 5,36 | 40 |
| 5,3679 | 16 | 5,40 | 26 | - | - |
| 4,8411 | 24 | 4,86 | 100 | - | - |
| 4,2507 | 77 | - | - | 3,90 | 85 |
| 3,8768 | 8 | 3,79 | 16 | - | - |
| 3,7951 | 50 | 3,60 | 77 | - | - |
| 3,6085 | 35 | - | - | - | - |
| 3,4700 | 30 | 3,40 | 31 | - | - |
| 3,3946 | 8 | 3,34 | 9 | 3,19 | 40 |
| 3,3237 | 89 | - | - | - | - |
| 3,2097 | 64 | 3,220 | 71 | - | - |
| 3,0889 | 7 | 3,09 | 16 | - | - |
| 2,9985 | 100 | 3,00 | 18 | - | - |
| 2,7625 | 36 | 2,762 | 12 | - | - |
| 2,6938 | 43 | 2,698 | 9 | 2,678 | 50 |
| 2,6144 | 14 | 2,683 | 77 | 2,601 | 18 |
| 2,5615 | 24 | 2,566 | 85 | 2,52 | 100 |
| 2,5163 | 9 | - | - | - | - |
| 2,5054 | 9 | 2,503 | 26 | - | - |

TABLA XXIX (Continuación)

| SO ₄ Cu. 5H ₂ O/ α -PbO 4/3 M | | SO ₄ Pb | 3CuO. SO ₂ . 2H ₂ O | Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ | |
|---|------------------|--------------------|---|---|------------------|
| 0,037 mm | 70 dias | ASTM .5-0577 | ASTM. 7-407 | ASTM. 13-398 | |
| dλ | I/I ₁ | dλ | I/I ₁ | dλ | I/I ₁ |
| 2,4012 | 19 | 2,406 | 17 | 2,398 | 4 |
| 2,2711 | 19 | 2,276 | 20 | 2,259 | 13 |
| 2,2339 | 6 | 2,235 | 5 | | |
| 2,1897 | 7 | 2,193 | 7 | | |
| 2,1626 | 27 | 2,164 | 26 | 2,131 | 69 |
| 2,1271 | 21 | 2,133 | 5 | 2,083 | 6 |
| 2,0664 | 81 | 2,067 | 76 | | |
| | | | | 2,034 | 20 |
| 2,0260 | 56 | 2,031 | 34 | | |
| | | 2,028 | 48 | | |
| 1,9713 | 24 | 1,973 | 21 | | |
| 1,9023 | 5 | 1,905 | 3 | 1,893 | 3 |

nadas de la mezcla a las mismas fechas que las empleadas para el análisis roentgenográfico. Como tenemos por costumbre, la velocidad de calentamiento empleada ha sido 300°/h.

En la fig. 28, está representada la curva obtenida a los 8 días.

En ella vemos los picos de deshidratación del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que conocemos ya, pero muy deformados, indicando la deshidratación que se está produciendo en la muestra. El pico endotérmico de la transformación $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4\text{Cu}$ es bastante pequeño lo que prueba que la deshidratación, de que hablamos, está muy avanzada. Lo mismo nos indica el pico endotérmico a 450°, que aparece en todas las mezclas bastante evolucionadas, y que está debido a la deshidratación del hidroxisulfato resultante de la reacción a temperatura ambiente. Su proporción en la mezcla no es todavía suficiente para ser detectada por rayos X.

Los dos picos exotérmicos a 530 y 620° aproximadamente prueban de una parte la presencia de la hidroxisal, que como hemos visto repetidas veces, da un pico exotérmico de formación de dolerofanita y, por otra parte, la existencia todavía de α -PbO, que reacciona, también en reacción exotérmica con la dolerofanita para formar sulfato de plomo y óxido cúprico.

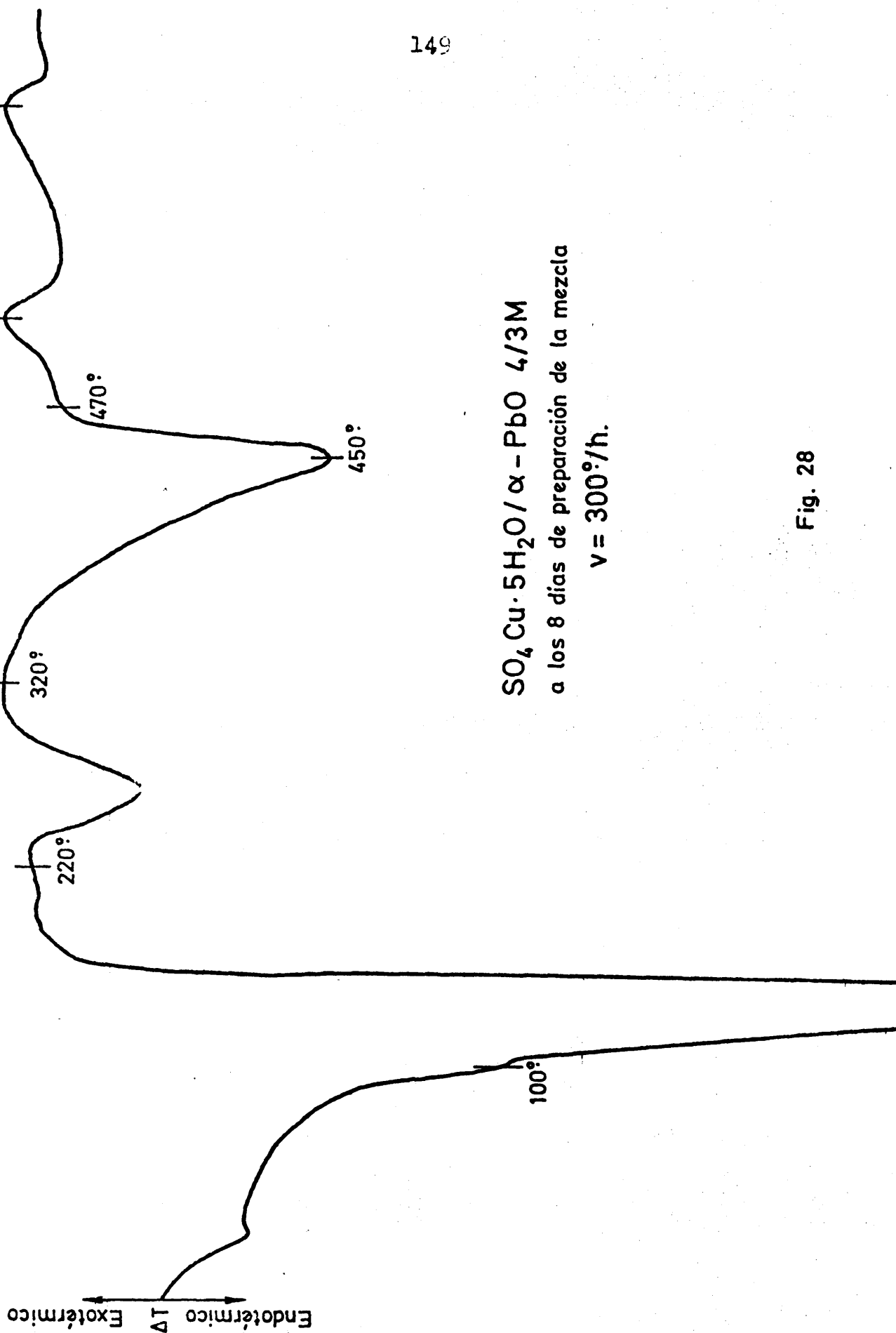


Fig. 28

En la fig. 29 está representada la curva obtenida a los 70 días de preparar la mezcla

Se observa un primer pico endotérmico muy grande con el máximo a los 465°. Una vez alcanzada la línea base a los 500°, y sin interrupción alguna, comienza un pequeño pico exotérmico con máximo a los 530°. Después de alcanzada la línea base, ésta continua hasta los 640°, temperatura a la que comienza el segundo pico endotérmico con máximo a los 770° y sin que se alcance completamente la línea base comienza el tercer pico endotérmico, pequeño y agudo con máximo a los 850°.

Si comparamos esta curva con la de la fig. 27 de la brochantita, vemos que existe una analogía bastante grande.

El gran pico endotérmico con máximo a los 500° tiene aquí su réplica en el de máximo a 465°. La diferencia radica en que el pico que ahora consideramos tiene su máximo adelantado y presenta una primera pendiente más abrupta.

El pico exotermico que sigue en ambos casos, inmediatamente al endotérmico anterior, tiene su máximo a la misma temperatura que en el caso de la brochantita, pero es mucho menos agudo.

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO} \ 4/3\text{M}$

a los 70 días de preparación de la mezcla

$v = 300^\circ/\text{h}$.

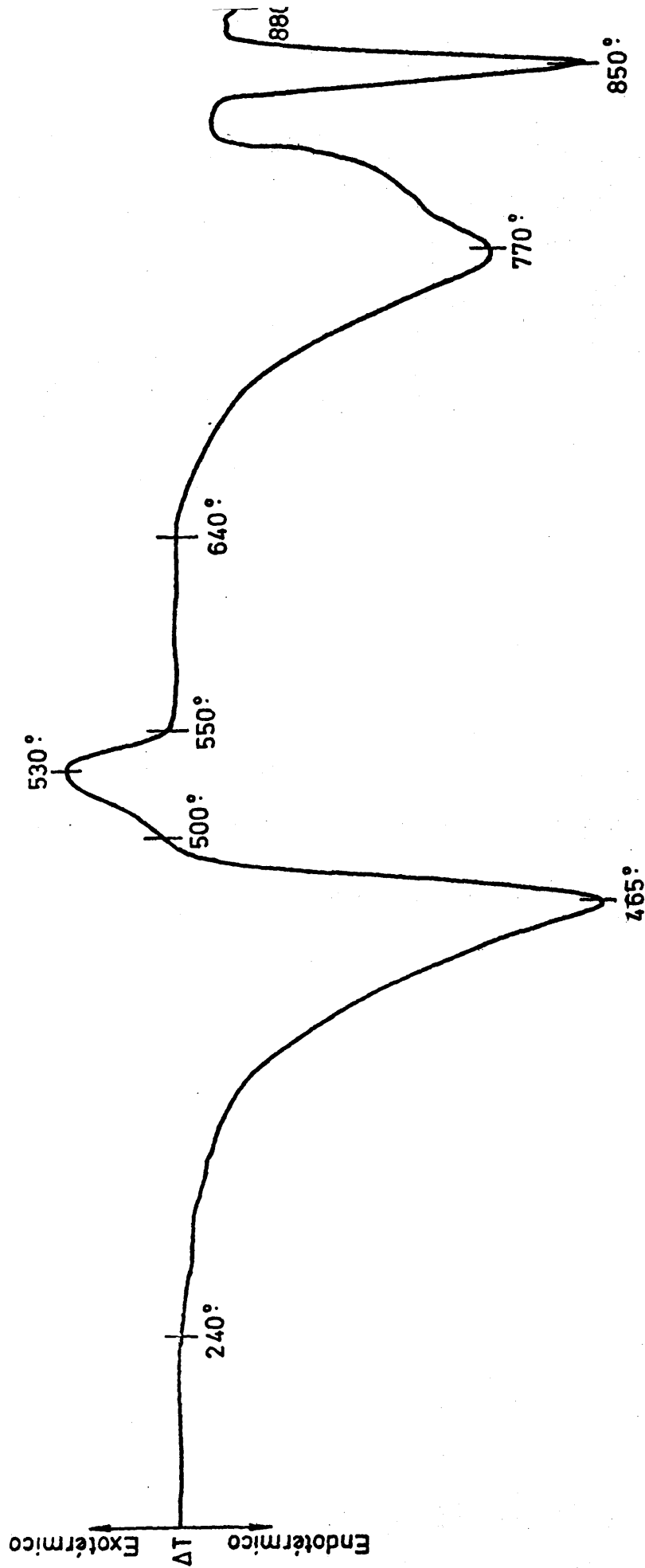


Fig. 29

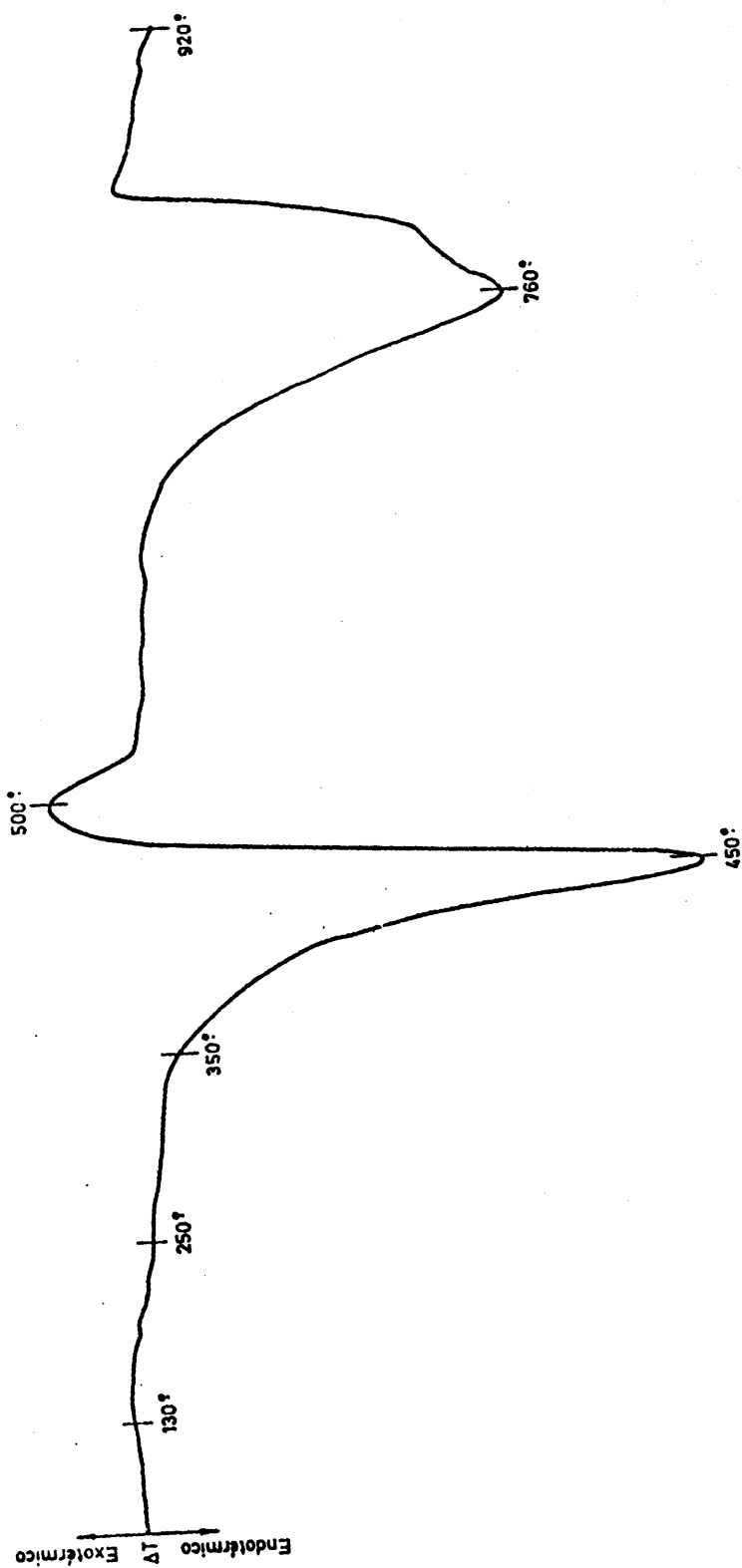
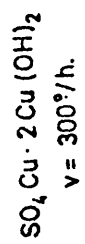


Fig. 30

Por último, mientras que en la brochantita había un pico endotérmico, con máxima a los 845°, para el desprendimiento del SO_3 , aquí existe, antes de ese otro pico también endotérmico con máximo a los 770°.

Como en el estudio roentgenográfico de esta mezcla hemos encontrado antlerita junto con la brochantita, parece evidente que la curva de ATD que comentamos se la de una mezcla de ambos hidroxisulfatos.

Para confirmarlo, hemos preparado antlerita por precipitación de una solución de sulfato de cobre con urea a ebullición, según las indicaciones de Pannetier (39).

La curva de ATD (fig. 30) es igual a la dada por este autor para dicho compuesto. Vemos las mismas formas para el pico endotérmico de deshidratación y para el exotérmico, que en la curva que nos ocupa.

Por otra parte, hemos preparado también una mezcla de antlerita y brochantita, esta última en pequeña cantidad. La curva de ATD obtenida se encuentra en la fig. 31. Vemos nuevamente los mismos picos, endotérmico y exotérmico seguidos, de las curvas anteriores y en la zona de desprendimiento de SO_3 , dos picos endotérmicos: el 1°, a los 765°, debido a la disociación de la antlerita y el 2° a 830°, debido a la disociación de la brochantita. Este pico es muy pequeño, indicando la pequeña proporción de brochantita en la mezcla.

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$
 con impureza de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$
 $v = 300^\circ/\text{h}$.

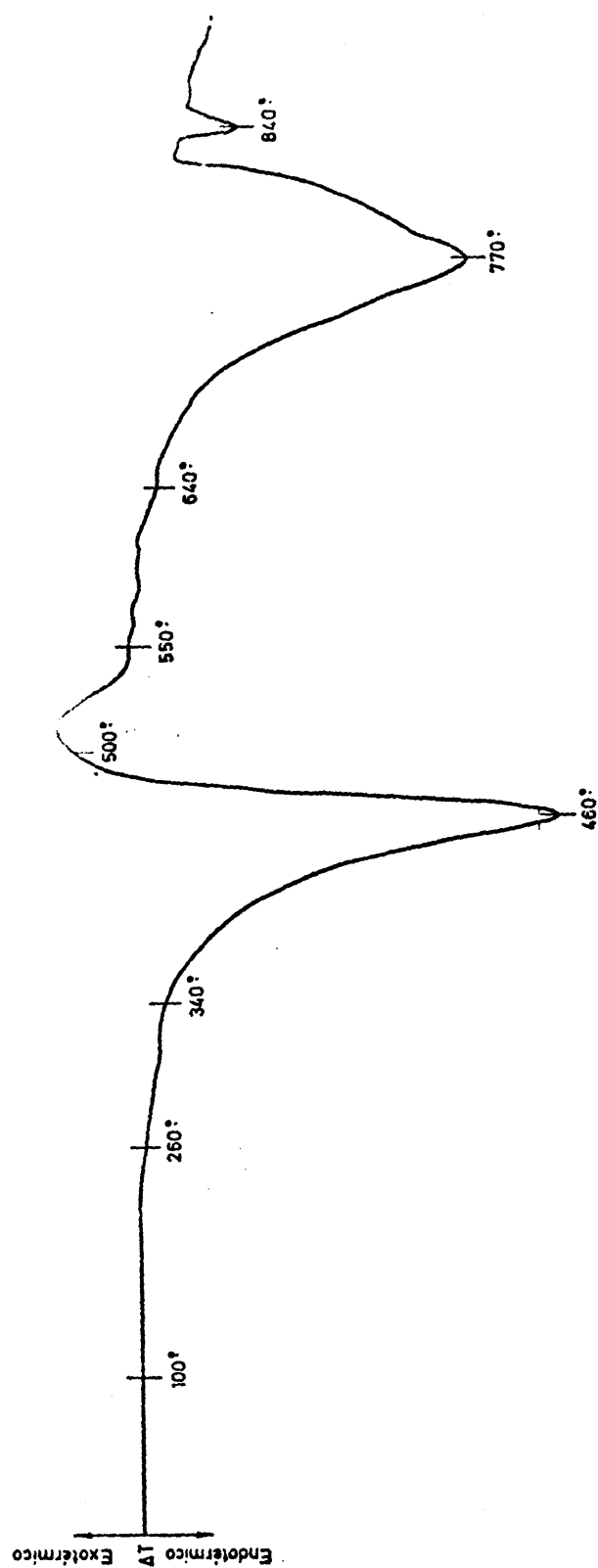


Fig. 31

Este estudio nos prueba pues que la reacción que se produce en la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha - \text{PbO}$ cuando hay defecto de $\alpha - \text{PbO}$ no es la misma que la que tiene lugar en la mezcla equimolecular. La reacción conduce a la formación de sulfato de plomo y una mezcla de los dos hidroxisulfatos de cobre.

Ahora bien, puesto que la reacción no ha conducido a la formación exclusiva de brochantita, debe quedar un resto de $\alpha - \text{PbO}$ sin reaccionar. Pero es tan pequeño, menor de la doceava parte inicial, que no se detecta por difracción de rayos X.

3.1.4.3. Termogravimetría auxotérmica.

Para tratar de establecer en qué proporción se encuentran los dos hidroxisulfatos de cobre, hemos obtenido el termograma auxotérmico de la mezcla a los 70 días de preparada. En la fig. 32 aparece dicho termograma.

Como puede verse hay una primera caída desde la temperatura ambiente a casi los 500° debido al desprendimiento de agua. El que la pérdida comience a la temperatura ambiente nos indica que la muestra tiene todavía agua de humedad. No se observa ningún punto de inflexión, que pueda servir para diferenciar la pérdida de agua del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ de la del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO} \text{ 4/3M}$
a los 70 días de preparación de las mezclas
Pes. de la muestra 966.7mg.

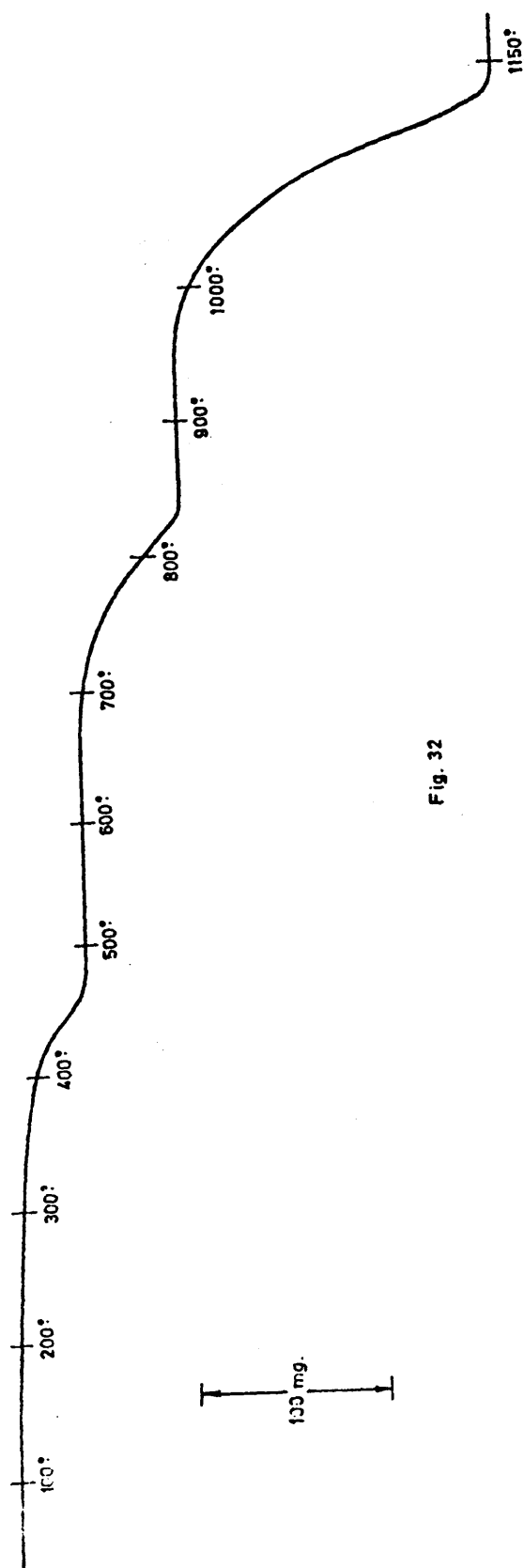
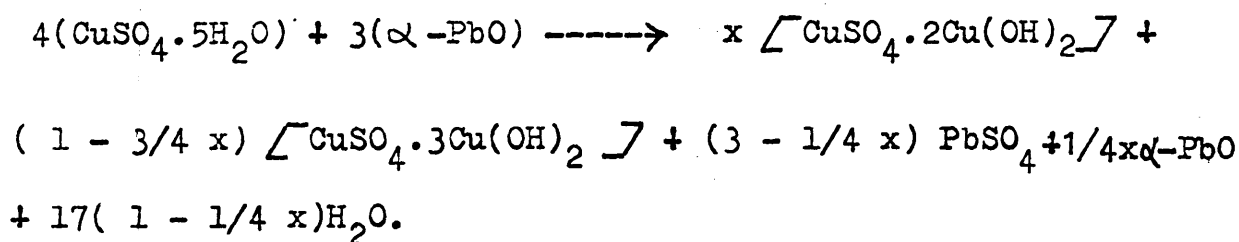


Fig. 32

Entre 650° y 850° aproximadamente, se aprecia una caída, que corresponde al desprendimiento del SO_3 procedente de las hidroxisales en exceso que no han reaccionado con el α -PbO. Tampoco esta caída presenta ningún punto de inflexión, por lo que nuevamente no se puede diferenciar la proporción existente entre antlerita y brochantita.

Por último, la caída entre 900° y 1150° debido al desprendimiento del SO_3 procedente del SO_4Pb formado, tanto en la reacción a temperatura ambiente, como en la posterior posible reacción de la dolerofanita con el resto de α -PbO, que no haya reaccionado a la temperatura ambiente.

La reacción que tiene lugar a temperatura ambiente entre el $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y el α -PbO, cuando la relación estequiométrica es 4/3, lo que supone un defecto de α -PbO, es la siguiente:



El valor de x no ha sido posible determinarlo termogravimétricamente.

3.2. Mezclas de sulfato de cobre-óxido de plomo amarillo

3.2.1. $\text{SO}_4\text{Cu}/\beta - \text{PbO}$ 1/1 M

3.2.1.1. Termogravimetría auxotérmica

Velocidad de calentamiento $300^\circ/\text{h}$.

Peso de muestra: 358,5 mg.

El termograma (fig. 33) dibuja una línea horizontal ininterrumpida desde la temperatura ambiente a los 900° y una caída única entre los 900° y los 1075°C , aproximadamente. Es, pues, idéntico al obtenido con la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu}/\alpha - \text{PbO}$ 1/1 M; ninguna pérdida de peso en la reacción de intercambio. El residuo calcinado a 750° está formado de una mezcla de SO_4Pb y CuO únicamente (tabla XXX), lo que indica que la reacción está ya terminada a esa temperatura.

Para la caída entre los $900^\circ - 1075^\circ$, debida a la disociación del SO_4Pb , el cálculo termogravimétrico indica una pérdida de peso del 21,0 %, que coincide con el valor teórico (20,88 %, calculado en relación al contenido de sulfatos en la mezcla equimolecular).

3.2.1.2. Análisis térmico diferencial

Se han empleado dos velocidades de calentamiento diferentes: $300^\circ/\text{h}$. y $150^\circ/\text{h}$.

3.2.1.2.1. $v = 300^\circ/\text{h}$.

La curva (fig. 34) presenta un pico único, exotérmico, que empieza a los 475° y termina a los 640° , con

$\text{SO}_4\text{Cu/P-PbO } 1/1\text{M}$
Peso de la muestra 358,5 mg.

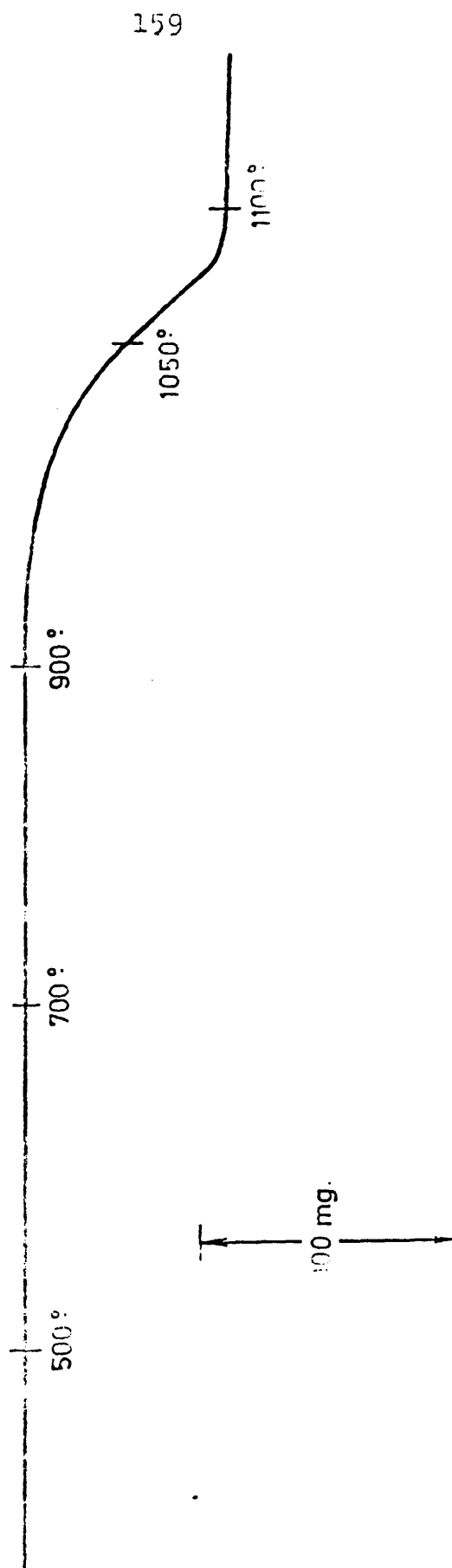


Fig. 22

TABLA XXXSO₄Cu/α-PbO 1/1 M
800gASTM 5-0577
SO₄PbASTM 5-0661
CuO

| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|
| 5,336 | 5 | 5,381 | 3 | | |
| 4,226 | 86 | 4,26 | 87 | | |
| 3,790 | 56 | 3,813 | 57 | | |
| 3,594 | 22 | 3,622 | 23 | | |
| 3,450 | 34 | 3,479 | 33 | | |
| 3,317 | 86 | 3,333 | 86 | | |
| 3,201 | 67 | 3,220 | 71 | | |
| 2,995 | 100 | 3,001 | 100 | | |
| 2,748 | 41 | 2,773 | 35 | 2,751 | 12 |
| 2,684 | 46 | 2,699 | 46 | | |
| 2,605 | 10 | 2,618 | 8 | | |
| 2,513 | 22 | | | 2,52 | 100 |
| 2,396 | 19 | 2,406 | 17 | 2,32 | 96 |
| 2,313 | 21 | | | | |
| 2,271 | 20 | 2,276 | 20 | | |
| 2,228 | 7 | 2,235 | 5 | | |
| 2,184 | 8 | 2,193 | 7 | | |
| 2,154 | 25 | 2,164 | 26 | | |
| 2,120 | 8 | 2,133 | 5 | | |
| 2,060 | 85 | 2,067 | 76 | | |
| 2,021 | 56 | 2,028 | 48 | | |
| 1,967 | 22 | 1,973 | 21 | 1,959 | 3 |
| 1,894 | 5 | 1,905 | 3 | | |
| 1,872 | 7 | 1,879 | 6 | 1,866 | 25 |
| 1,787 | 17 | 1,793 | 15 | 1,778 | 2 |
| 1,735 | 8 | 1,741 | 8 | | |
| 1,696 | 18 | 1,703 | 16 | | |
| 1,650 | 8 | 1,656 | 7 | | |
| 1,617 | 19 | 1,621 | 19 | | |
| 1,606 | 13 | 1,611 | 10 | | |
| 1,566 | 7 | 1,571 | 6 | | |
| 1,489 | 17 | 1,493 | 15 | 1,505 | 20 |
| 1,464 | 10 | 1,467 | 7 | | |

$\text{SO}_4\text{Cu}/\beta - \text{PbO} \ 1/1\text{M}$
 $v = 300^\circ \text{h.}$

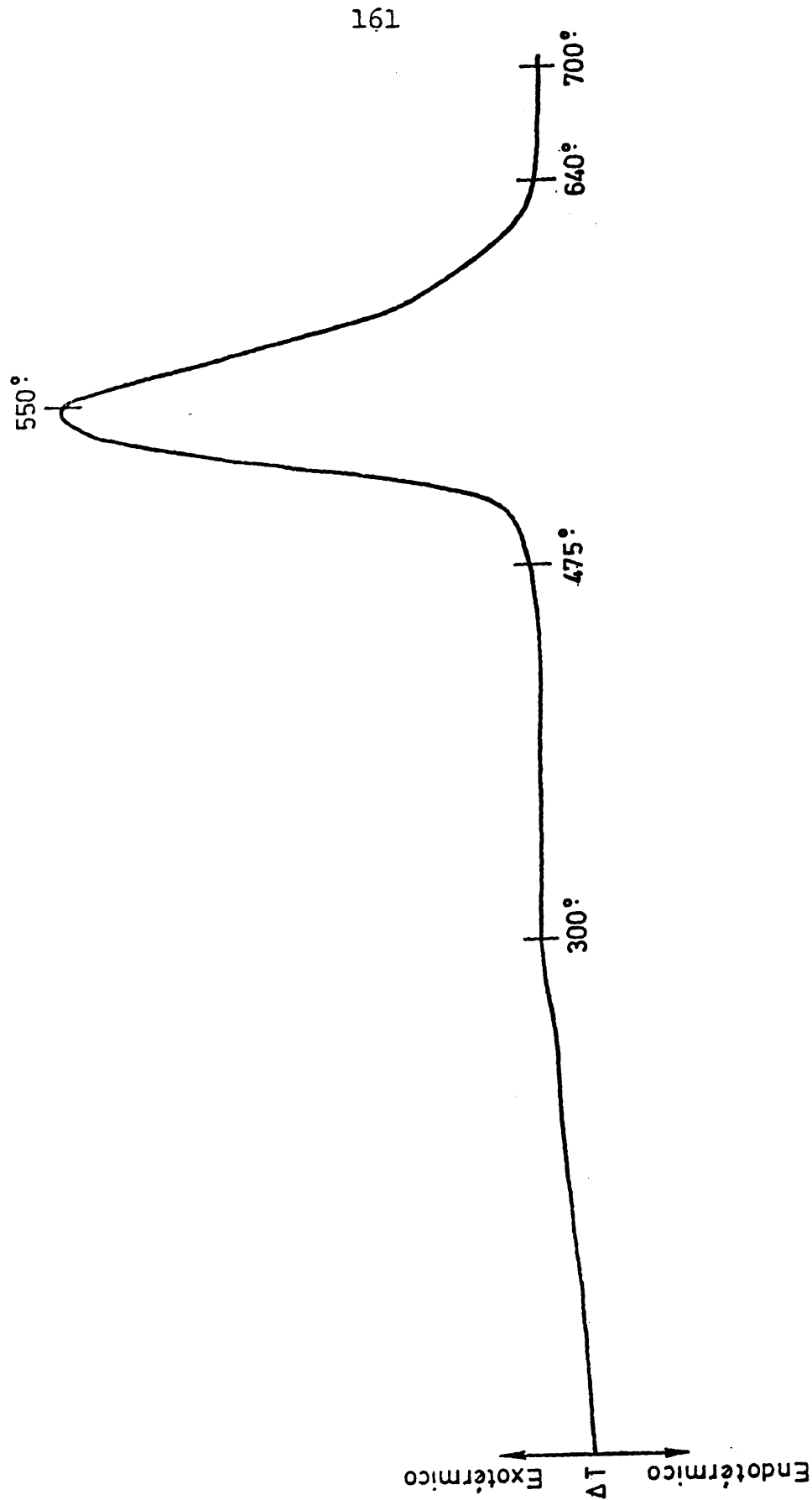


Fig. 34

el máximo sobre los 550°. El residuo es de color negro, indicando la existencia de CuO.

La reacción de cambio es, por tanto, exotérmica, como había sido ya indicado en la literatura, y, en las condiciones experimentales indicadas, tiene lugar en el intervalo 475°-640° C. Estas temperaturas de reacción son más bajas que las correspondientes a la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu}/\alpha\text{-PbO}$ 1/1 M, lo que significa que el $\beta\text{-PbO}$ es más reactivo para con el SO_4Cu que el $\alpha\text{-PbO}$.*

Por otra parte, no se observa ningún escalón; es decir, la reacción de intercambio se manifiesta como un solo fenómeno.

3.2.1.2.2. V = 150°/H.

La curva (fig. 35) presenta, como es natural, una única diferencia con relación a la anterior: una disminución de las temperaturas, a las que aparece el fenómeno: el pico exotérmico se extiende de los 460° a los 580°, con el máximo a los 510° aproximadamente.

3.2.1.3. Calor de reacción

Se ha operado según el mismo método que para la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu}/\alpha\text{-PbO}$, pero esta vez, con velocidad de calentamiento de 300°/h. Tanto el patrón como el proble-

* La diferente reactividad de un óxido respecto al otro, para un mismo tamaño de grano, puede ser debida, más que a la estructura de cada óxido, a la textura del mismo, consecuencia del modo de preparación de cada uno de ellos.

$\text{SO}_4\text{Cu}/\beta\text{-PbO } 1/1\text{M}$
 $v = 150^\circ \text{ h.}$

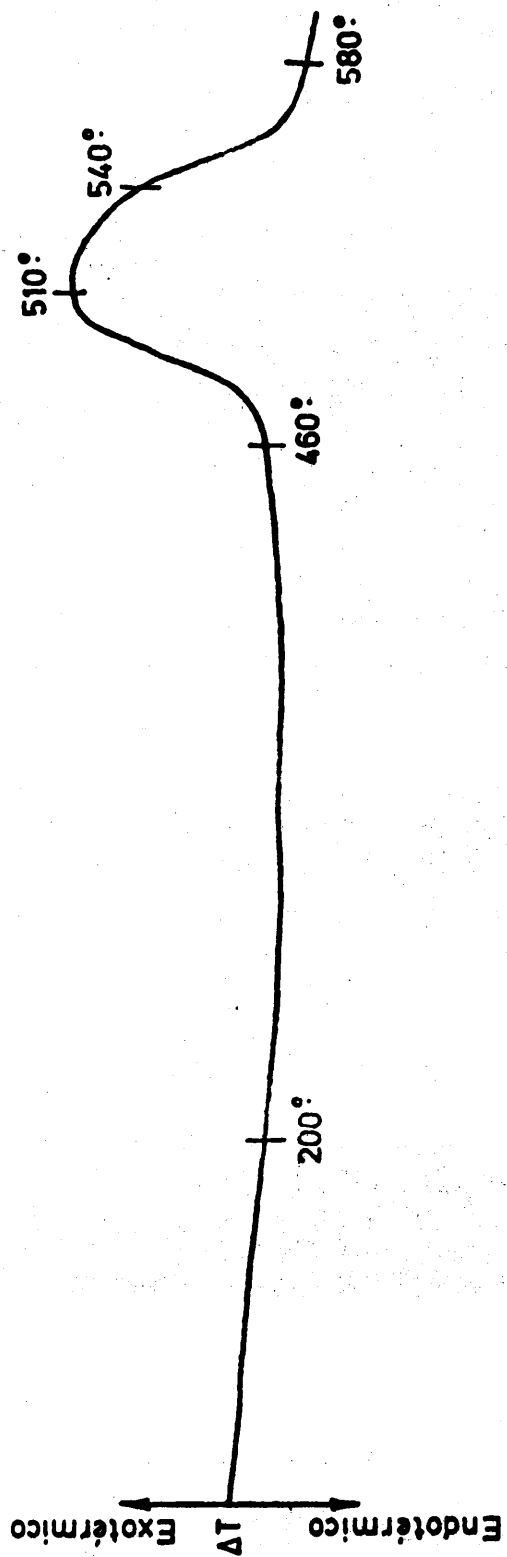


Fig. 35

ma se han diluido con alumina del mismo tamaño de grano ($< 0,037$ mm.).

Se han hecho dos determinaciones con dos muestras distintas del patrón y tres determinaciones con tres muestras distintas del problema.

El area del pico se determinó del mismo modo que para la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu}/\alpha\text{-PbO}$. Para cada pico se recortaron de 5 a 7 areas, que posteriormente se pesaron en una balanza analítica, tomándose la media calculada según la regla 2,5 d.

Densidad del papel: Cuatro cuadrados de 5×5 cm. Peso en mg.: 228,3; 226,9; 230,8; 226,3. Utilizando la regla anteriormente mencionada se obtiene como valor medio: 227,2 mg.

Cada cm^2 de este papel vegetal pesa 9,1 mg.

Patrón: K_2SO_4

| Ensayo | Peso muestra (mg) | % K_2SO_4 | milimoles K_2SO_4 | Peso pico (mg) | Peso pico/ milimol |
|--------|----------------------|---------------------------|--------------------------------------|-------------------|-----------------------|
| 1 | 742,8 | 52,29 | 2,23 | 56,2 | 25,2 |
| 2 | 715,0 | 52,29 | 2,14 | 53,1 | 24,8 |

Los valores de los pesos de los picos representados son la media calculada, según la regla 2,5 d, a partir de los pesos siguientes:

Ensayo nº 1

54,6
57,2
53,0
55,6
57,7
51,5

56,2

Ensayo nº 2

53,1
52,3
52,9
53,2
55,9
53,1

53,1

Se han rechazado, pues, los valores siguientes:

51,5; 53,0; 55,9; 52,3 respectivamente.

Mezcla $\text{SO}_4\text{Cu}/\text{PbO}$ 1/1 M

| Ensayo | Peso muestra (mg) | % de mezcla | Milimoles mezcla | Peso Pico (mg) | Peso pico/ milimol |
|--------|----------------------|----------------|---------------------|-------------------|-----------------------|
| 1 | 712,1 | 52,25 | 0,971 | 263,8 | 271,7 |
| 2 | 694,9 | 52,25 | 0,948 | 250,5 | 264,2 |
| 3 | 662,9 | 49,70 | 0,860 | 234,0 | 272,1 |

Los valores de los pesos de los picos son la media calculada, según la regla 2,5 d, a partir de los pesos siguientes:

Ensayo nº 1

270,4
270,9
258,4
258,4
261,0

263,8 mg.

Ensayo nº 2

249,0
246,3
253,9
242,2
252,9
262,4

250,5 mg.

Ensayo nº 3

238,9
234,7
232,0
227,4
234,2
231,8
230,3

234,0 mg.

Se han rechazado los valores siguientes:

270,9 en el ensayo 1º; 262,4 y 242,2 del 2º.

Calor de reacción

Calculando la relación entre el peso medio por milimol de la mezcla y el peso medio por milimol del patrón y multiplicando por el calor de transformación del K_2SO_4 , se tienen 6 valores de ΔH , representados en la tabla XXXI.

TABLA XXXI

| ΔH K cal/mol | d_i | d_i^2 |
|-------------------------|-------------|---------------------|
| 27,7 | 0,0 | 0,0 |
| 28,2 | 0,5 | 0,25 |
| 26,9 | 0,8 | 0,64 |
| 27,4 | 0,3 | 0,09 |
| 27,7 | 0,0 | 0,0 |
| 28,2 | 0,5 | 0,25 |
| $\Delta H_m = 30,3$ | $d_m = 0,3$ | $\sum d_i^2 = 1,23$ |

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n - 1}} = 0,5$$

Por tanto el calor de la reacción de intercambio $CuSO_4/\beta - PbO$ 1/1 M es

$$\Delta H = 27,7 \pm 0,5 \text{ Kcal/mol}$$

3.2.1.4. Horno aspirador.

3.2.1.4.1. Dos muestras de 500 mg. cada una, colocadas en una capa de unos 2mm. de espesor sobre el fondo del crisol, se han calentado a la velocidad de 300°C/h hasta 700°C .

Con una de las muestras hubo una fuerte corriente de aire pasando a través de la capa de muestra, durante todo el calentamiento, y con la otra no.

En cada uno de los residuos de la calcinación se hizo posteriormente la determinación de sulfatos.

Este análisis ha consistido en hacer un termograma del residuo hasta 1150°C , temperatura para la cual, hemos visto estaba ya terminada la descomposición del sulfato de plomo, y calcular la pérdida correspondiente al desprendimiento de $\text{SO}_2 + \text{O}_2$.

Los resultados han sido los siguientes:

- Muestra calcinada sin corriente: 21,0% *
- Muestra calcinada con corriente: 20,9% (pérdida de peso media de dos determinaciones).

Ambos resultados son idénticos lo que prueba que la reacción ha tenido lugar enteramente en estado sólido, como era de esperar, dado el intervalo de 70°C existente entre la temperatura del máximo del pico de reacción y la del comienzo de la disociación del SO_4Cu .

No ha sido necesario, en este caso, repetir la experiencia a la velocidad de calentamiento de 150°C/h .

* El valor teórico de esta pérdida es 20,88%.

3.2.2. $\text{SO}_4\text{Cu}/\beta\text{-Pb}^{18}\text{O}$ 1/1 M

Acabamos de ver que la reacción $\text{SO}_4\text{Cu}/\beta\text{-PbO}$ 1/1 M es una reacción enteramente sólido-sólido y vimos anteriormente que lo mismo pueda decirse de la reacción $\text{SO}_4\text{Cu}/\alpha\text{-PbO}$ 1/1 M si se toman las precauciones necesarias (velocidad de calentamiento adecuada) de forma a que la reacción de intercambio esté terminada antes de que se alcance la temperatura de disociación del SO_4Cu .

Dado que las reacciones de intercambio estudiadas son reacciones 100% sólido-sólido, hemos supuesto que el mecanismo de reacción debe ser de intercambio catiónico.

El método más idóneo para confirmar si esta suposición es justa consiste en emplear en el estudio de la reacción un óxido de plomo enriquecido en ^{18}O . Pues de esta forma, mediante un análisis isotópico de oxígeno en los productos resultantes de la reacción, se conocerá el camino seguido por el oxígeno del óxido de plomo.

Para poder establecer donde se encuentra dicho oxígeno ha sido necesario separar los dos productos finales de la reacción, CuO y SO_4Pb , y convertirlos, independientemente, en compuestos idóneos para realizar el análisis isotópico del oxígeno por espectrometría de masas.

Dado que disponemos de un espectrómetro de masas para muestras gaseosas, el compuesto más adecuado es el dióxido de carbono. Ello nos ha obligado a estudiar distintos métodos de reducción del CuO y el SO_4Pb que serán descritos posteriormente.

3.2.2.1. Espectro de masas del dióxido de carbono

La zona del espectro utilizada para los cálculos es la correspondiente a los iones CO_2^+ . La tabla XXXIa muestra las especies isotópicas, que contribuyen a los picos de cada masa específica del espectro.

TABLA XXXIa

Especies isotópicas del espectro de masas del CO₂

| m/e | Especies isotópicas | |
|-----|---|--|
| 44 | ¹² C ¹⁶ O ₂ | |
| 45 | ¹³ C ¹⁶ O ₂ | |
| 46 | ¹² C ¹⁶ O ¹⁷ O | |
| 47 | ¹³ C ¹⁶ O ¹⁷ O | |
| 48 | ¹² C ¹⁶ O ¹⁸ O | |
| 49 | ¹³ C ¹⁶ O ¹⁸ O | |
| | ¹² C ¹⁷ O ¹⁸ O | |
| | ¹³ C ¹⁷ O ¹⁸ O | |
| | ¹² C ¹⁸ O ₂ | |
| | ¹³ C ¹⁸ O ₂ | |

Si llamamos p , q , y r a las abundancias isotópicas del oxígeno en tanto por uno, las probabilidades de ocurrencia relativa de los diferentes pares posibles de oxígeno en las moléculas de CO_2 vienen dados por $(p + q)^2$, $(p + r)^2$ y $(q + r)^2$. Estas probabilidades de ocurrencia son proporcionales a las abundancias de los iones en que entran dos átomos de oxígeno para el mismo isótopo de carbono.

| | | | | |
|-------|------------------------|----------------------------------|---|----------|
| p^2 | abundancia relativa de | $^{12}\text{C } ^{16}\text{O}_2$ | a m/e | 44 |
| $2pq$ | " | " | $^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{17}\text{O}$ | a m/e 45 |
| $2pr$ | " | " | $^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{18}\text{O}$ | a m/e 46 |
| r^2 | " | " | $^{12}\text{C } ^{18}\text{O}_2$ | a m/e 48 |
| q^2 | " | " | $^{12}\text{C } ^{17}\text{O}_2$ | a m/e 46 |

De aquí

$$\frac{2pr}{p^2} = \frac{^{12}\text{C } ^{16}\text{C } ^{18}\text{O}}{^{12}\text{C } ^{16}\text{O}_2}$$

y en consecuencia, la relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ será

$$\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right) = \frac{r}{p} = \frac{^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{18}\text{O}}{2 ^{12}\text{C } ^{16}\text{O}_2}$$

Representado por (44), (45) y (46) las intensidades de los picos a esas masas respectivas, y llamando (13/12) a la relación de abundancias isotópicas del carbono, a partir de la tabla ~~XXX~~ se deduce por razonamiento lógico.

$$^{12}\text{C } ^{16}\text{O} = (44)$$

$$^{13}\text{C } ^{16}\text{O}_2 = ^{12}\text{C } ^{16}\text{O}_2 \left(\frac{^{13}}{^{12}}} \right) = (44) \left(\frac{^{13}}{^{12}}} \right)$$

$$^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{17}\text{O} = (45) - ^{13}\text{C } ^{16}\text{O}_2 = (45) - (44) \left(\frac{^{13}}{^{12}}} \right)$$

$$^{13}\text{C } ^{16}\text{O } ^{17}\text{O} = ^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{17}\text{O} \left(\frac{^{13}}{^{12}}} \right) = \left[(45) - (44) \left(\frac{^{13}}{^{12}}} \right) \right] \left(\frac{^{13}}{^{12}}} \right)$$

En cuanto a la cantidad de iones $^{12}\text{C } ^{17}\text{O}_2$ tendremos

$$\frac{2pq}{q^2} = \frac{^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{17}\text{O}}{^{12}\text{C } ^{17}\text{O}_2}$$

y análogamente

$$\frac{2pq}{p} = \frac{^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{17}\text{O}}{^{12}\text{C } ^{16}\text{O}_2}$$

Eliminando entre ambas la relación p/q resulta

$$^{12}\text{C } ^{17}\text{O}_2 = \frac{(^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{17}\text{O})^2}{4 ^{12}\text{C } ^{16}\text{O}_2}$$

y en función de las intensidades de los picos experimentales

$$^{12}\text{C } ^{17}\text{O}_2 = \frac{\left[(45) - (44) \left(-\frac{13}{12} \right) \right]^2}{4 (44)}$$

En consecuencia

$$^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{18}\text{O} = (46) - \left[(45) - (44) \left(-\frac{13}{12} \right) \right] \left(-\frac{13}{12} \right) - \frac{\left[(45) - (44) \left(-\frac{13}{12} \right) \right]^2}{4 (44)}$$

Ahora bien el segundo y tercer terminos del segundo miembro de esta expresión son prácticamente despreciables, como puede verse con un simple tanteo a partir de los datos de la tabla XXXIb y de la relación $\left(-\frac{13}{12} \right)$ que hemos determinado por espectrometria de masas para el carbono utilizado en nuestras experiencias, ya sea en forma de negro de carbón o de monóxido de carbono y que ha resultado ser de

$$\left(-\frac{13}{12} \right) = .010987.$$

Por tanto, la expresión para el cálculo de la relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ será

$$\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right) = \frac{r}{p} = \frac{(46)}{2(44)}$$

La fig. 35a presenta a titulo de ilustración del dióxido de carbono procedente de una de las muestras de PbO analizadas.

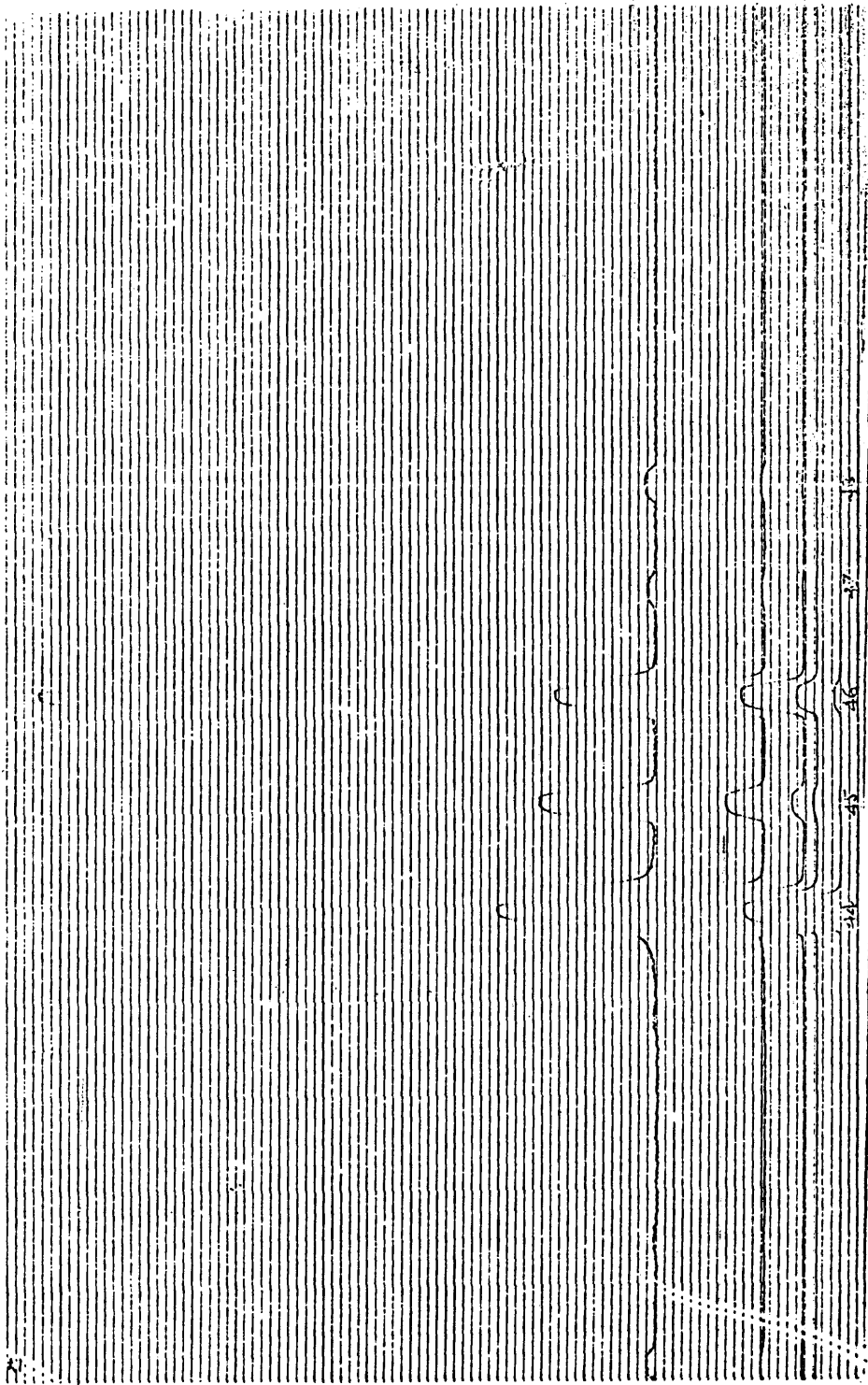


Fig. 35a

3.2.2.2. La reacción de intercambio con Pb¹⁸O

El Pb¹⁸O utilizado ha sido del 38,3% en ¹⁸O.

Al hacer el estudio de las reacciones de intercambio $\text{SO}_4\text{Cu} + \begin{matrix} \alpha \\ \beta \end{matrix} \text{-PbO} \longrightarrow \text{SO}_4\text{Pb} + \text{CuO}$, quedaron establecidos por ATD los intervalos de temperatura en los que dichas reacciones tienen lugar y que, para la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} + \beta \text{-PbO}$, calentada a la $v = 150^\circ/\text{h.}$, se extiende de los 460° a los 580° , con el máximo del pico exotérmico de reacción a los 510° .

Las experiencias que se describirán en 3.2.2.5.1. se hicieron sobre muestras de CuO y SO_4Pb obtenidos de la reacción de intercambio llevada a cabo en las condiciones arriba descritas.

Por las razones, que se expondrán en 3.2.2.5.2., fué necesario hacer la reacción de intercambio en atmósfera de argon.

Como presumiblemente, la descomposición del SO_4Cu en atmósfera de argon tendría lugar a otras temperaturas que en aire, se obtuvo un termograma en corriente de argon del SO_4Cu , a la velocidad de calentamiento de $300^\circ/\text{h.}$ En estas condiciones, la disociación del CuSO_4 comienza a los 550° , temperatura ligeramente superior a la que en la

curva de ATD a $v = 150^{\circ}/h$ indica el máximo del pico de reacción (510°).

Con el fin de establecer la temperatura máxima a la que no haya riesgo de reacción sólido-gas, por disociación previa del $CuSO_4$, se llevaron a cabo una serie de isotermas de dicho sulfato en corriente de argon, en el intervalo de temperaturas 490° - 550° . Esta experiencia probó que si la temperatura no pasa de 520° no hay disociación del $CuSO_4$.

Para confirmar que a esta temperatura de 520° no hay todavía disociación del $CuSO_4$, se hizo la reacción de intercambio en corriente de argon en el horno aspirador, calentando a la velocidad de calentamiento de $150^{\circ}/h$ hasta 490° y manteniendo después la muestra en isoterma a 490 - 500° durante 2h.

La determinación de sulfatos en el residuo, hecha en la forma indicada en 3.2.1.4. dió un valor del 21,2%, siendo el valor de la muestra calcinada sin corriente del 21,0%.

Establecida la temperatura máxima, que puede alcanzarse en la reacción de intercambio en argon, hizo una nueva experiencia para establecer el tiempo de reacción a 500° , necesario para que la reacción de intercambio sea completa.

Esta experiencia consistió en calentar una mezcla hecha con PbO normal, de unos 250 mg, en un microcristal filtrante de porcelana m2A2 de Staatlich de Berlin, colocado en la ampolla de reacción de la fig. 35b.3. Dentro de la ampolla donde previamente se había hecho un vacío menor de $0,1 \mu$, se introdujo la cantidad necesaria de argon para que a los 500° alcanzase la presión atmosférica.

En estas condiciones se calentó a la velocidad de 150°/h hasta 500° y una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo en isoterma durante 5h.

De esta forma la reacción resulta completa. Tenemos pues fijadas ya las condiciones en que han de llevarse a cabo las reacciones de intercambio con Pb ^{18}O en atmósfera de argon, para el estudio del mecanismo de esta reacción.

3.2.2.3. Separación de los productos de reacción

Como hemos dicho en 3.2.2, es necesario separar los componentes del residuo ($\text{CuO} + \text{SO}_4\text{Pb}$) para lo cual se ha dividido en dos partes: en una de ellas, por disolución del CuO, queda el PbSO_4 sólido; en la otra parte, es el PbSO_4 el que se disuelve.

- ① y ② Ampolla de reducción
- ③ Ampolla de reacción
- ④ Manómetro
- ⑤ Trampa de N₂ líquido

178

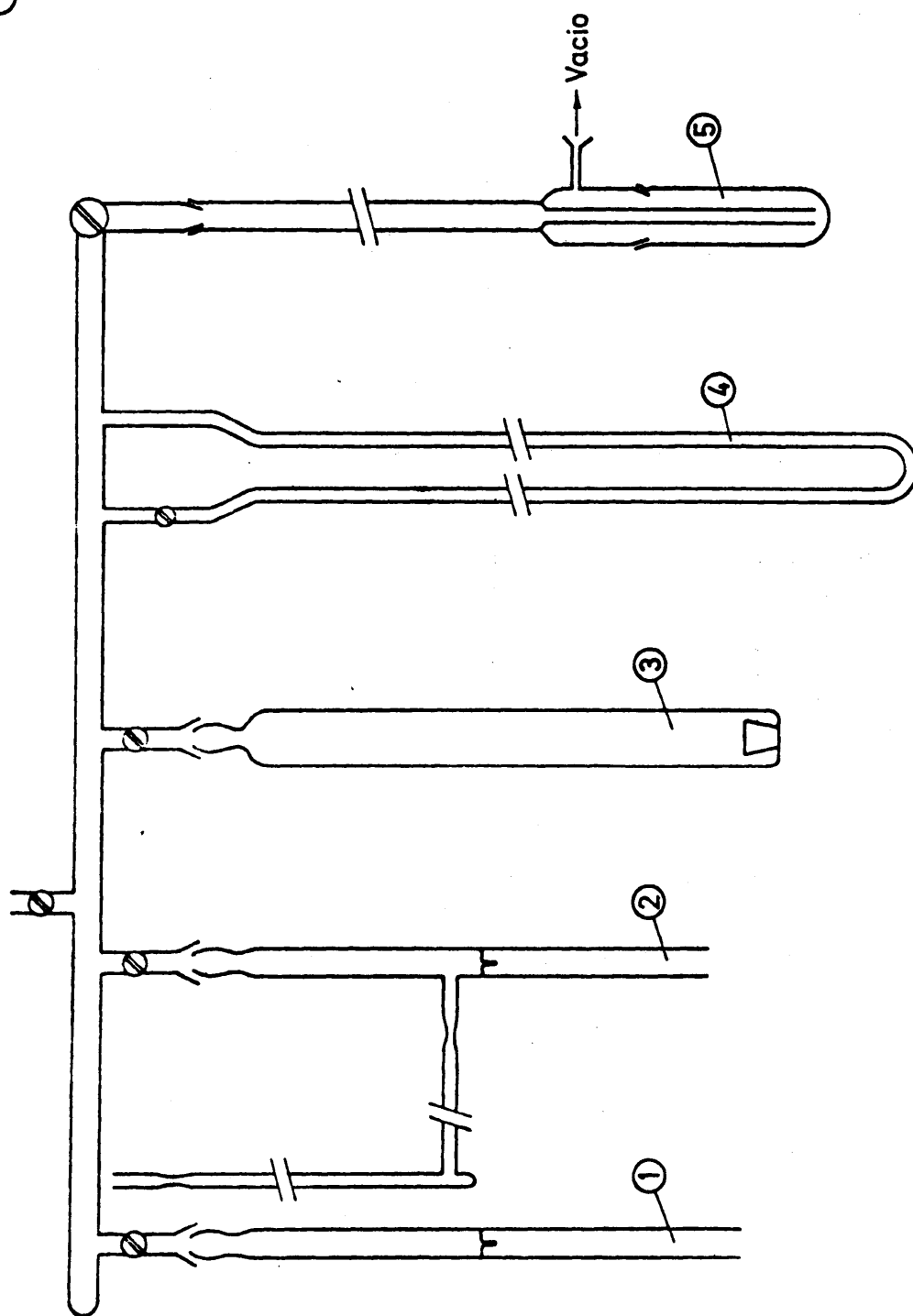
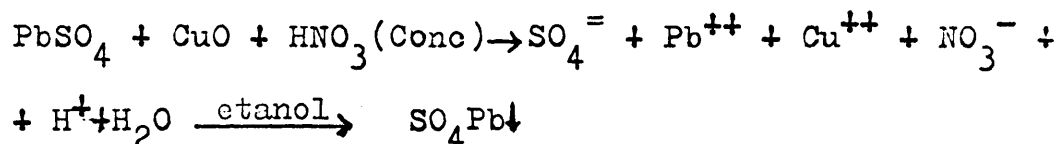


Fig. 35b

3.2.2.3.1. Separación del SO_4Pb

Según la bibliografía el CuO es soluble en cualquier ácido mineral mientras que el PbSO_4 , es poco soluble en estos ácidos diluidos. Sin embargo, al tratar la mezcla CuO-PbSO_4 con HCl , HNO_3 , HClO_4 ó H_3PO_4 en distintas concentraciones y en frío, el PbSO_4 resultante - tiene un tono gris que no pierde aunque se prolongue el tratamiento ácido, si se calienta o si se prolonga mucho más tiempo el contacto con el ácido, con el fin de terminar la disolución del CuO que impurifica el sulfato de plomo, este se disuelve también.

Por esto, el método seguido para la eliminación del CuO ha sido el siguiente:



Los pesos de muestra tomados oscilan entre 300 y 50 mgs. a lo largo de las distintas experiencias. En todos los casos se ha disuelto la muestra en 20 ml. de $\text{HNO}_3(\text{conc})$ y reprecipitado con 100 ml de etanol. Antes de filtrar se deja en reposo una hora.

El precipitado se lava con agua hasta ausencia de NO_3^- por reacción con reactivo Griess y Zn .

Con el fin de eliminar el agua y el alcohol que

el precipitado pueda contener se seca a vacío.

3.2.2.3.2. Separación del CuO.

Según Belfiori (42), una solución acuosa de NO_2Na 3M multiplica por un factor superior a 700 la solubilidad del SO_4Pb . Explica esta propiedad por la formación de una sal compleja $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{NO}_2)_4$. El anión $\text{Pb}(\text{NO}_2)_4^{=}$ de color amarillo está muy poco disociado.

La mezcla, cuyo orden de magnitud está comprendida entre 300 y 50 mgs., se tiene en contacto durante una hora con 40 ml de la solución de nitrito sódico, con agitación magnética durante 1 h., al cabo de la cual se filtra a vacío y se lava, en primer lugar, con cuatro - porciones de nitrito sódico y después con agua hasta que el filtrado no dé reacción de nitritos con reactivo Griess.

Haciendo la separación en estas condiciones experimentales, por espectroscopia de emisión se ha visto que el contenido en plomo del óxido de cobre es menor del 0,1 %.

3.2.2.4. Conversión del CuO y el PbSO_4 en CO_2 .

Para convertir los productos de la reacción en dióxido de carbono hemos ensayado distintos procedimientos

de reducción descritos en la literatura con algunas modificaciones adaptadas a nuestro caso. A lo largo de las experiencias realizadas se han planteado dos problemas. En primer lugar la búsqueda de un reductor adecuado a cada compuesto y que llevé a cabo la reducción a una temperatura no superior a 700°C , ya que se trabaja con ampollas de vidrio pyrex y en vacío. Con esta idea se ensayaron los reductores siguientes: negro de carbón con catalizadores, oxalato cálcico sólido y monóxido de carbono obtenido por descomposición térmica de oxalato cálcico.

El segundo problema planteado es el de una posible dilución isotópica o un intercambio del ^{18}O con alguno de los reactivos empleados. Hay dilución en el caso del oxalato, en cuya descomposición se forma también CO_2 y puede haber intercambio isotópica entre el oxígeno del CO_2 formado en la reducción y el oxígeno de los productos sólidos procedentes de la descomposición del oxalato (óxido o carbonato).

Además de la reducción de los productos resultantes de la reacción, es decir, CuO y PbSO_4 , se ha hecho la del PbO enriquecido en ^{18}O con el fin de determinar su composición isotópica.

Los procesos de reducción se han realizado en ampollas de vidrio pyrex cerradas a la llama en los que

previamente se habia conseguido un vacío mejor de 0,1 μ . La figura 35 b nos muestra la línea de vacío utilizada para la evacuación de las ampollas, así como para la adición de monóxido de carbono en los casos en que se ha utilizado este gas como agente de reducción. En la misma figura se puede ver el detalle de los distintos tipos de ampollas utilizadas.

En todos los casos el dióxido de carbono obtenido ha sido analizado por espectrometría de masas tanto para controlar su formación, como para determinar la composición isotópica del oxígeno.

Las ampollas conteniendo las muestras de CO₂ obtenidas en las reducciones se acoplan al sistema de introducción del espectrómetro de masas donde se rompen con un martillo magnético para dar entrada al gas. Los espectros de masas se realizan en las condiciones indicadas en el apartado 2.1.4. de esta memoria.

3.2.2.5. Resultados experimentales y discusión de los mis mos.

La tabla XXXIb sintetiza los resultados obtenidos por espectrometría de masas en los análisis de las muestras de dióxido de carbono procedentes de los procesos

TABLA XXXI b

| Muestra | Proceso de reducción | Atmósfera de la reac- ción de in- tercambio | (44) | (45) | (46) | 18 (---)CO ₂ 16 | % de nuevas moléculas marcadas | Átomos % ¹⁸ O | |
|---------|---|--|--------|------|-------|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| | | | | | | | | PbO uti- lizado | mezcla inicial final |
| 1 | PbSO ₄ + O(CsCl) | Aire | 722,0 | 8,8 | 3,0 | 0,00208 | | 0,20 | |
| 4 | PbSO ₄ + C(E ₂ CO ₃) | " | 1876,0 | 22,1 | 7,9 | 0,00210 | | " | |
| 5 | PbSO ₄ + CaC ₂ O ₄ {4409C} | " | 1566,0 | 19,6 | 6,7 | 0,00214 | | " | |
| 6 | CuO + CaC ₂ O ₄ {4409C} | " | 3222,0 | 37,9 | 13,5 | 0,00209 | | | |
| 1R | PbSO ₄ + CaC ₂ O ₄ {4409C} | " | 1732,0 | 22,4 | 8,0 | 0,00228 | 0,52 | 0,83 | 0,32 |
| 2B | CuO + CaC ₂ O ₄ {4409C} | " | 3140,0 | 36,6 | 14,4 | 0,00229 | 0,06 | " | |
| 1'C | PbSO ₄ + CO(oxalato) | " | 1428,0 | 16,5 | 5,9 | 0,00207 | | 0,20 | |
| 2C | CuO + CO(oxalato) | " | 3200,0 | 37,0 | 13,1 | 0,00205 | | " | |
| 2D | PbSO ₄ + CO(oxalato) | " | 1075,5 | 12,6 | 4,7 | 0,00219 | 0,3 | 6,22 | 0,25 |
| 3D | CuO + CO(oxalato) | " | 3035,0 | 35,2 | 13,5 | 0,00221 | 0,03 | " | |
| 1E | CuO + CO(puro) | Aire | 3180,0 | 36,6 | 12,8 | 0,00201 | | 0,20 | |
| 2E | CuO + CO(puro) | " | 3150,0 | 36,3 | 14,3 | 0,00227 | 0,05 | 6,22 | |
| 3E | PbSO ₄ + C(CsCl) | " | 830,0 | 9,4 | 3,7 | 0,00231 | 0,10 | " | 0,23 |
| 1F | PbO + CO(puro) | | 1095,0 | 13,0 | 70,2 | 0,0320 | | 6,01 | |
| 1G | PbSO ₄ + C(CsCl) | Argon | 887,0 | 10,5 | 20,2 | 0,0114 | 3,70 | 6,01 | 1,17 |
| 2G | CuO + CO(puro) | " | 1255,0 | 14,6 | 23,7 | 0,00944 | 1,47 | 6,01 | |
| 2"H | CuO + CO(puro) | " | 1238,5 | 14,4 | 20,85 | 0,00842 | 1,39 | 5,68 | 1,04 |
| 4"H | PbSO ₄ + C(CsCl) | " | 464,9 | 5,6 | 8,4 | 0,00905 | 2,77 | 5,58 | |

de reducción del PbSO_4 , CuO y PbO realizados en distintas condiciones experimentales. Las dos primeras columnas de la tabla dan, respectivamente, la referencia de las muestras y la naturaleza del proceso en el cual han sido obtenidas. Las tres columnas siguientes registran las intensidades de los picos de masa específica 44, 45 y 46 de los espectros de masas. La columna siguiente nos da la relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en el dióxido de carbono analizado. La siguiente columna recoge los tantos por ciento de moléculas marcadas de CuO y PbSO_4 que se han obtenido en la reacción objeto de estudio. Esta columna es la que refleja la dirección seguida por el oxígeno del PbO en la reacción de intercambio y que nos puede orientar sobre el mecanismo de reacción. Finalmente, las tres últimas columnas muestran las abundancias de ^{18}O en el PbO de partida y en los conjuntos $\text{PbO}+\text{CuSO}_4$ (reactivos) y $\text{CuO}+\text{PbSO}_4$ (productos de reacción). La abundancia del ^{18}O en el CuSO_4 es siempre, por supuesto, la del oxígeno de composición normal ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0.00204$). Por simplicidad de cálculo, los porcentajes de ^{18}O están referidos a la suma de ^{16}O más ^{18}O .

Hechas estas consideraciones generales vamos a comentar las distintas experiencias realizadas con la correspondiente discusión de los resultados obtenidos.

3.2.2.5.1. PbSO₄ y CuO obtenidos por la reacción de intercambio en atmósfera de aire.

En el caso del sulfato de plomo hemos probado en primer lugar procedimientos de reducción con negro de carbón. La temperatura de esta reducción desciende notablemente en presencia de ciertas impurezas químicas y particularmente de sales de metales alcalinas (43). Este efecto aumenta del litio al cesio en orden creciente del número atómico. Por esta razón elegimos en principio cloruro de cesio y carbonato potásico como catalizadores, con los que se conseguía la reducción a una temperatura de unos 700°C. La proporción de catalizador a carbono es de 1 mol del elemento metálico por 100 moles de carbono. Las muestras 1 y 4 de la tabla XXXI b muestran los resultados obtenidos en el análisis del CO₂ formado con este tipo de reducción. Estas experiencias se hicieron con PbO sin marcar, a efectos solamente de comprobar la efectividad de la reducción. Sin embargo se abandonó posteriormente el K₂CO₃ para evitar la introducción de una fuente de oxígeno ajena a los reactivos.

El óxido de cobre no se reduce fácilmente con carbón, ni siquiera en presencia de catalizadores, cuando el proceso se hace en vacío, como es nuestro caso (44).

No se pueden utilizar temperaturas superiores a 700°C ya que las ampollas de vidrio se reblandecen y se comprimen por efecto del vacío interior.

Tratando de encontrar un reductor que actuara a temperaturas más bajas y que, a ser posible, fuera común al PbSO_4 y al CuO se intentó la reducción con oxalato cálcico íntimamente mezclado con la sustancia a reducir en proporción 1:1 molar para el CuO y 1:4 molar para el PbSO_4 . Al calentar las mezclas a 440°C se genera monóxido de carbono que es el que actúa como reductor. Los resultados obtenidos corresponden a las muestras 5 y 6 de la tabla XXXI b.

Al ser satisfactorias las reducciones con oxalato procedimos a repetir la experiencia completa desde la reacción $\text{PbO}-\text{CuSO}_4$ hasta las reducciones de los productos de reacción previamente separados, utilizando como producto de partida β - PbO enriquecido en ^{18}O . El PbO utilizado se obtuvo mezclando mecánicamente PbO de composición isotópica normal con PbO del 38,3% en ^{18}O en la proporción adecuada para tener en la mezcla un contenido del 2% en ^{18}O . Los resultados obtenidos corresponden a las muestras 1B y 2B y en ellos se aprecia un ligero enriquecimiento de ambos productos de reacción, mayor en el PbSO_4 , si bien las relaciones isotópicas ($-\frac{^{18}}{^{16}}-$) obtenidas ex-

perimentalmente difieren poco de la normal, por lo que estos resultados no pudieron tomarse como concluyentes.

Considerando la posibilidad de un intercambio isotópico entre el oxígeno del CO_2 formado en la reducción y el de los productos sólidos de descomposición térmica del oxalato cálcico, se hicieron las experiencias 1°C y 2°C conducentes a separar el CO formado en la referida descomposición, para realizar posteriormente la reducción en ausencia del residuo sólido. A este fin se construyeron ampollas de forma de H de la figura 35 b. En una rama de la H se colocaba el oxalato cálcico y en la otra el producto a reducir. La ampolla se cerraba a la llama después de hacer el vacío en su interior. La rama que contenía el oxalato cálcico se introducía en un horno vertical y se calentaba hasta 500°C a una velocidad de $300^\circ\text{C}/\text{hora}$. Simultáneamente la rama que contenía el producto a reducir se refrigeraba con nitrógeno líquido. De este modo, se pretendía concentrar en la rama fría el monóxido de carbono formado; la baja temperatura de la misma impedía que se produjera la reducción en ese momento. Alcanzado el límite de temperatura ambas ramas se separaban cerrando a la llama el estrangulamiento situado en la parte horizontal de la H. La ampolla, conteniendo el producto a reducir en presencia de CO , se introducía en un horno a 500°C para efectuar la reducción. En ambos

casos, $1'C$ ($PbSO_4$) y $2C(CuO)$, el proceso fué satisfactorio.

Seguidamente, se efectuó la reacción objeto de estudio con PbO enriquecido de 6,22 átomos por ciento de ^{18}O y $CuSO_4$ de composición isotópica normal. Los productos de reacción, previamente separados, fueron reducidos siguiendo el mismo procedimiento, que hemos descrito en el párrafo anterior. Los resultados de estas experiencias, $2D(PbSO_4)$ y $3D(CuO)$, muestran un ligero enriquecimiento, pero el balance del ^{18}O entre los productos de partida y los finales es altamente deficitario para los últimos. Se pensó que una posible causa para este fenómeno podía ser el aporte de dióxido de carbono de composición normal procedente de la descomposición del oxalato. Normalmente(45), no se produce CO_2 en la descomposición térmica del oxalato hasta 500° . Sin embargo, el trabajar en vacío y coleccionar el posible CO_2 formado en la rama fría del tubo en H , favorecería la descomposición del carbonato cálcico, a temperatura más baja de la de disociación en el aire.

Para comprobar este extremo se realizó una experiencia de descomposición del oxalato cálcico solo en las condiciones anteriores. Los gases separados del residuo sólido fueron analizados por espectrometría de masas comprobándose que, efectivamente, se producía una gran cantidad de CO_2 .

Así se explica la dilución sufrida por el CO_2 procedente de la reducción en el caso de las experiencias 2D y 3D.

A la vista de los resultados anteriores se decidió modificar el procedimiento de reducción, utilizando como reductor monóxido de carbono de gran pureza, que se introducía en las ampollas, después de hacer vacío. El CO se ponía en un 20% en defecto respecto a la cantidad estequiométrica con objeto de garantizar que no quedase CO en exceso para evitar intercambio isotópico de oxígeno entre éste y el CO_2 formado. Con este procedimiento se hizo una experiencia con otra fracción del CuO utilizado en la experiencia 3D. Los resultados correspondientes, muestra 2E, son semejantes a los de la 3D. Paralelamente a esta experiencia se redujo con carbón y cloruro de cesio una muestra de PbSO_4 procedente de la misma reacción. Tampoco el PbSO_4 sale suficientemente marcado, sin que en este caso quepa atribuir el déficit de ^{18}O a ningún tipo de dilución o intercambio en el proceso de reducción.

3.2.2.5.2. PbSO_4 y CuO obtenidos por la reacción de intercambio en atmósfera de argón.

Así las cosas, era evidente que la desaparición

del ^{18}O tenía que producirse necesariamente antes de los procesos de reducción muy probablemente durante la reacción de cambio entre el PbO y el CuSO_4 . Tal pérdida debía ocurrir, pues, por intercambio isotópico con el oxígeno atmosférico, ya que dicha reacción se realizaba en atmósfera de aire. Con objeto de obviar esta dificultad se planearon nuevas experiencias empezando por realizar la reacción PbO-CuSO_4 en ausencia de aire, sustituyendo este medio por argón. Las condiciones en que tuvo lugar la reacción se han descrito en el apartado 3.2.2.2. y demuestran que el mecanismo de la misma en atmósfera de argón es análogo al que tiene lugar en aire. Se efectuaron dos experiencias, G y H, de la reacción en atmósfera de argón con PbO de distintos enriquecimientos, 6,01 y 5,60 átomos por ciento de ^{18}O , respectivamente. Separados los productos finales, la reducción del PbSO_4 se hizo con carbón y cloruro de cesio como catalizador y la del CuO con monóxido de carbono puro. Los resultados corresponden a las muestras 1G, 2G, 2"H y 4"H. En ambos casos los resultados indican un claro enriquecimiento de ambos productos, bastante mayor en el caso del sulfato de plomo, lo que indica un mecanismo de reacción mixto con una dirección preferente, según veremos en 3.2.2.5.3.

El balance de ^{18}O es algo deficitario en los productos finales. El rendimiento ha sido del 86% en la experiencia G y del 80% en la H. Sin embargo, considerando que este estudio con ^{18}O como trazador solamente pretende ser cualitativo, a efectos de seguir la marcha del oxígeno del PbO , dicho balance puede considerarse satisfactorio.

3.2.2.5.3. Interpretación de la reacción de intercambio

Las experiencias con oxígeno pesado, que acabamos de describir, poniendo de manifiesto la presencia de ^{18}O en los dos productos resultantes de la reacción de intercambio, nos indican que el mecanismo de reacción es más complejo de lo que habíamos supuesto.

Además del intercambio catiónico, probado por la presencia de CuO enriquecido en ^{18}O , hay que admitir la existencia de otro mecanismo concomitante, que implica como mínimo la sustitución de un oxígeno del SO_4 por el del PbO , única razón justificante de la presencia de ^{18}O en el SO_4Pb .

La estructura del SO_4Cu ha sido determinada por Kokkoros y Rentzeperis (46). Cada átomo de Cu está rodeado de 6 átomos de O, que ocupan los vértices de un octaedro fuertemente distorsionado. Los tetraedros de SO_4 aparecen también distorsionados, ligeramente, con las siguien

tes distancias interatómicas S-O : $S-O_1 = 1,48 \text{ A}$; $S-O_{11} = 1,51 \text{ A}$; $S-O_{111} = 1,53 \text{ A}$.

Posteriormente, Rao (47) ha confirmado la exactitud de la estructura establecida por los autores anteriormente citados, pero precisando la naturaleza exacta del polihedro de coordinación alrededor del cobre.

Las distancias S-O dadas por este autor son, respectivamente:

$$S-O_1 = 1,54 \text{ A} ; S-O_{11} = 1,59 \text{ A} ; S-O_{111} = 1,46 \text{ A}.$$

La estructura distorsionada del SO_4Cu y el gran incremento de las vibraciones atómicas debido a la alta temperatura, a la que tiene lugar la reacción de intercambio, permiten suponer que, en un momento dado, a consecuencia de las vibraciones térmicas, puede romperse un enlace S-O (más fácilmente el más largo) y simultáneamente rehacerse con el O del PbO , formándose así SO_4Pb , poseedor de una estructura de tetraedros regulares de muchísima mayor estabilidad térmica.

A esas temperaturas, próximas ya a la de disociación del SO_4Cu , la amplitud de las vibraciones de los átomos tiene que ser tal que los oxígenos de los tetraedros SO_4 pueden muy probablemente intercambiarse fácilmente entre sí, y tanto más podrán hacerlo con los oxígenos del PbO , habida cuenta de la estabilidad térmica de la nueva estructura resultante.

El intercambio catiónico, por una parte, y la sustitución de un oxígeno en el SO_4 , por otra parte, explican conjuntamente la reacción, sin que haya formación de moléculas de SO_3 gaseosa, cuya ausencia ha sido ya demostrada por las experiencias del horno-aspirador.

3.2.3. Mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / β - PbO 1/1M

Mientras que en la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / α - PbO habíamos encontrado un comportamiento distinto de la mezcla según el tamaño de grano, lo que nos había llevado a clasificarlas en dos grupos A y B, aquí resulta que todos los tamaños de grano estudiados, que han sido los mismos que en la mezcla con α - PbO , tienen idéntico comportamiento.

Nada más comenzar a preparar la mezcla mecánica se observa el humedecimiento de la muestra y posteriormente se va produciendo, poco a poco, un cambio de color, de verde amarillo hacia verde.

El comportamiento de la mezcla es idéntico tanto empleando un β - PbO obtenido de la descomposición del carbonato básico de plomo como uno procedente del calentamiento del α - PbO .

Este hecho parece indicar la existencia de una reacción entre los componentes de la mezcla a temperatura ambiente, reacción que hemos tratado de establecer haciendo el estudio térmico y roentgenográfico de la mezcla a distintos tiempos desde su preparación.

También se ha efectuado con el mismo fin el estudio roentgenográfico de la mezcla a distintas temperaturas, además de la ambiente, escogidas según puntos sin-

gulares resultantes del comportamiento térmico seguido por análisis térmico diferencial.

Es decir, se ha hecho el mismo estudio que el realizado con la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}/\alpha - \text{PbO}$.

3.2.3.1. Termogravimetría auxotérmica.

a) En la fig. 36 está representado el termograma obtenido de una muestra tomada de la mezcla al día siguiente de su preparación.

Este termograma reproduce bastante exactamente, en la zona de deshidratación, el de la fig. 8, correspondiente a una muestra de sulfato de cobre pentahidratado: se observan los mismos escalones, pero deformados. La pérdida de peso calculada, de 16,2 %, ^{*} mientras que la teórica de deshidratación es del 23,1 %, indica ya que la presencia del óxido de plomo amarillo ^{**} produce, por lo menos, la deshidratación del $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}$ a la temperatura ambiente.

Esta semejanza entre ambos termogramas desaparece, si se compara la zona superior a los 500°C. Por una parte, la pérdida de peso correspondiente a la disociación

^{*} Calculada sobre el peso de muestra a los 600°, como todos los demás porcentajes que vendrán después.

^{**} El óxido de plomo empleado estaba perfectamente seco, como se confirmó haciendo un termograma de una muestra del mismo: se obtuvo una línea horizontal.

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-PbO } 1/1\text{M}$
al día siguiente de preparación de la mezcla
 $V = 300^\circ \text{ h.}$
Peso de la muestra 296,5 mg.

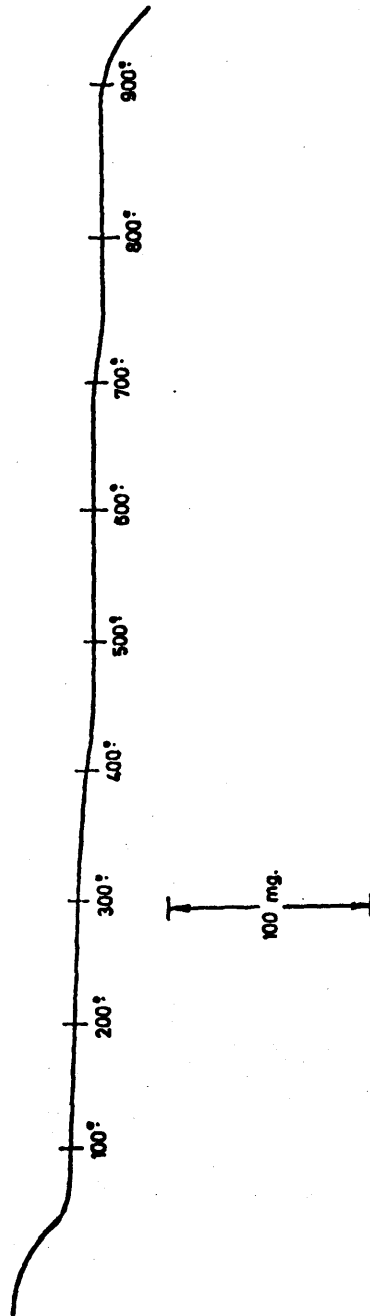


Fig. 36

del sulfato de cobre es del 2,3 %, mientras que la teórica es del 20,88 % (habida cuenta de la proporción de sulfato de cobre en la mezcla equimolecular). Por otra parte, se inicia, sobre los 900°C aproximadamente, una nueva caída, ausente, como es natural, en la curva de descomposición del sulfato de cobre.

Esto nos confirma, pues, la existencia de una reacción entre los componentes, producida, bien a la temperatura ambiente, bien como consecuencia del calentamiento de la mezcla a temperaturas superiores a las de deshidratación del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$.

b) En el termograma (fig. 37) hecho once días después de la preparación de la mezcla se observa una caída hasta los 450°C casi continua, que se inicia a la temperatura ambiente y que representa el 5,5%. Entre los 670-730°C aproximadamente, zona de descomposición del sulfato de cobre, una pequeña caída del 1,6 %.

En ambas zonas de desprendimiento ha disminuido grandemente el porcentaje de sustancias volátiles presentes, lo que prueba una rápida evolución de la mezcla, por otra parte húmeda todavía, a consecuencia del agua desprendida en la reacción.

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-PbO}$ 1/1M

a los 11 días de preparación de la mezcla

$v = 300^\circ \text{ h.}$

Peso de la muestra 302,3 mg.

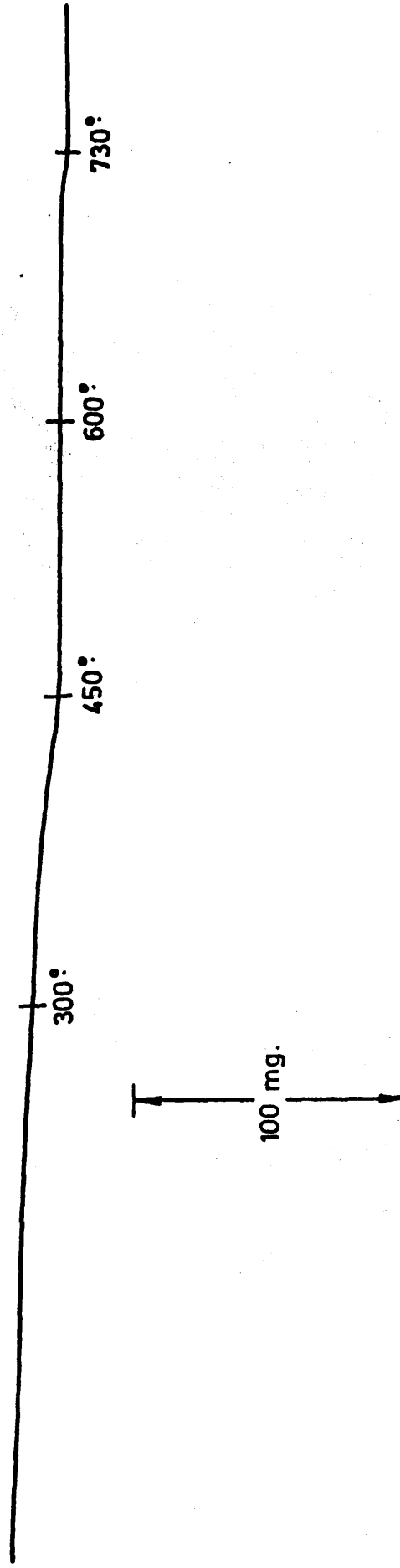


Fig. 37

c) Por último, en la fig. 38 hemos reproducido el termograma hecho a los cinco meses de preparación de la mezcla. (Este termograma es idéntico al obtenido a los diez meses de la preparación).

Presenta un tramo horizontal, de la temperatura ambiente a los 200°C aproximadamente, lo que indica que la muestra está ya completamente seca, habiéndose producido la evaporación de toda el agua desprendida de la reacción a temperatura ambiente.

Entre los 200-450°C aproximadamente una caída única con un punto de inflexión sobre los 300°C, indicador, tal vez, de la existencia de dos fenómenos y que representa una pérdida del 5,6 %.

Sobre los 700°C se observa una caída pequeñísima que corresponde a una pérdida del 0,6% del peso de residuo.

La evolución de la mezcla al cabo de este tiempo está ya terminada.

Según vimos, en 3.2.1. la reacción de intercambio de la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} - (\beta - \text{PbO } 1/\text{LM})$, al producirse sin pérdida de peso, da en termogravimetría, una línea horizontal. Por tanto, la mezcla que ahora nos ocupa, también 1/1 M, al ser calentada por encima de las temperaturas de desprendimiento del agua, debería dar en los termogramas

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta - \text{PbO} \ 1/1\text{M}$
a los 5 meses de preparación de la mezcla
 $v = 300^\circ \text{h.}$
Peso de la muestra 290,5 mg.

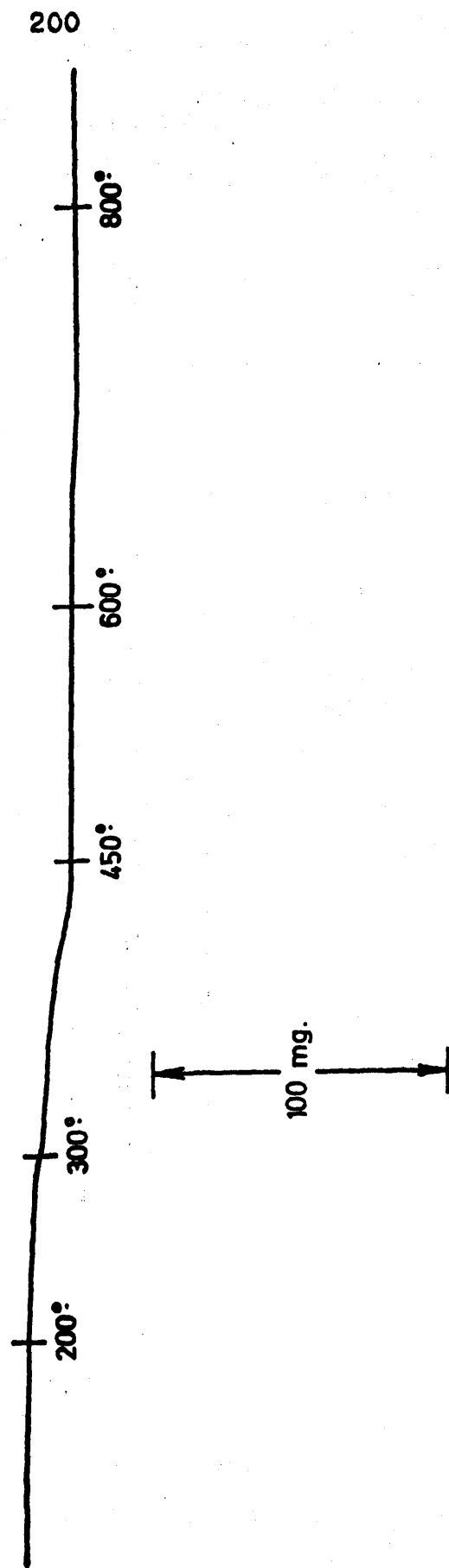


Fig. 38

una línea horizontal cualquiera que fuese el sulfato de cobre presente a la temperatura ambiente. Sin embargo no ocurre así: aparece, en todos ellos, una caída en la zona correspondiente al desprendimiento del SO_3 de los sulfatos de cobre.

Esto indica una falta de homogeneidad en la mezcla, que está debida al humedecimiento de la misma, producido por el agua desprendida en la reacción. Por eso, a medida que la muestra está más seca, y, por lo tanto, más homogénea, la caída debida al desprendimiento del anhídrido sulfúrico disminuye notablemente, haciéndose mínima en la muestra totalmente evolucionada y seca.

3.2.3.2. Análisis térmico diferencial.

Los resultados proporcionados por esta técnica termoanalítica confirman los termogravimétricos.

Así, en la curva ATD de una muestra tomada de la mezcla a los dos días de su preparación (fig. 39), se observan picos endotérmicos en la zona de deshidratación del $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}$, pero completamente deformados (compárese con la curva de la fig. 13) Por otra parte, la zona 400-600°C, que, en el $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}$, no acusa ningún fenómeno, presenta, en la mezcla, un gran pico endotérmico, seguido inmediatamente de otro exotérmico, relativamente grande también.

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-PbO}$ 1/1M
a los 2 días de preparación de la mezcla
 $v = 300^\circ \text{ h.}$

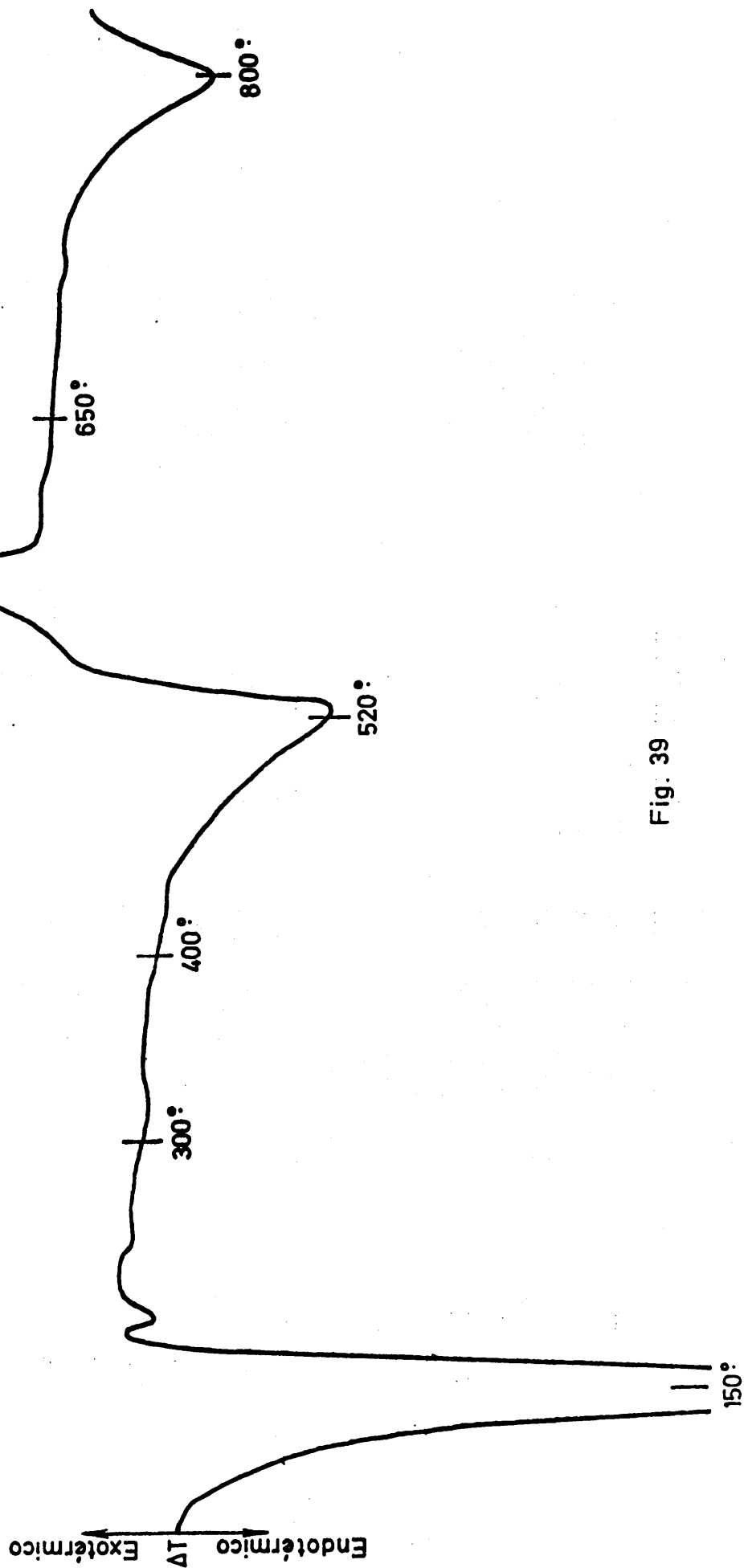


Fig. 39

Quedan, pues, confirmados los dos fenómenos puestos de relieve por la termogravimetría: la deshidratación del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a la temperatura ambiente, producida por la presencia del $-\text{PbO}$, y la reacción entre ambos componentes.

Aparece después un pequeño pico endotérmico con el máximo a los 800°C , que coincide con el de descomposición de la dolerofanita ($\text{SO}_4\text{Cu} \cdot \text{CuO}$), que se forma como producto intermedio de la disociación del SO_4Cu .

Coincide también este resultado con el del termograma, donde se acusaba una pérdida de anhídrido sulfúrico, debida a la falta de homogeneidad de la mezcla húmeda.

La curva de ATD, hecha a los doce días de preparación de la mezcla (fig.40) es casi análoga a la precedente.

Tres únicos aspectos difiriendo de la anterior, prueban la mayor evolución de la mezcla: por una parte, la sustitución de los picos endotérmicos debidos al desprendimiento de agua por uno solo; por otra el menor tamaño del pico endotérmico debido al desprendimiento de anhídrido sulfúrico, por último, el mayor tamaño del pico exotérmico, verosíblemente el de reacción.

Finalmente la fig. 41 reproduce el ATD de la mezcla a los diez meses de su preparación, totalmente evolucionada, como vimos en la curva termogravimétrica.

$\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}/\beta\text{-PbO}$ 1/1M

a los 12 días de preparación de la mezcla

$v = 300^\circ/\text{h}$.

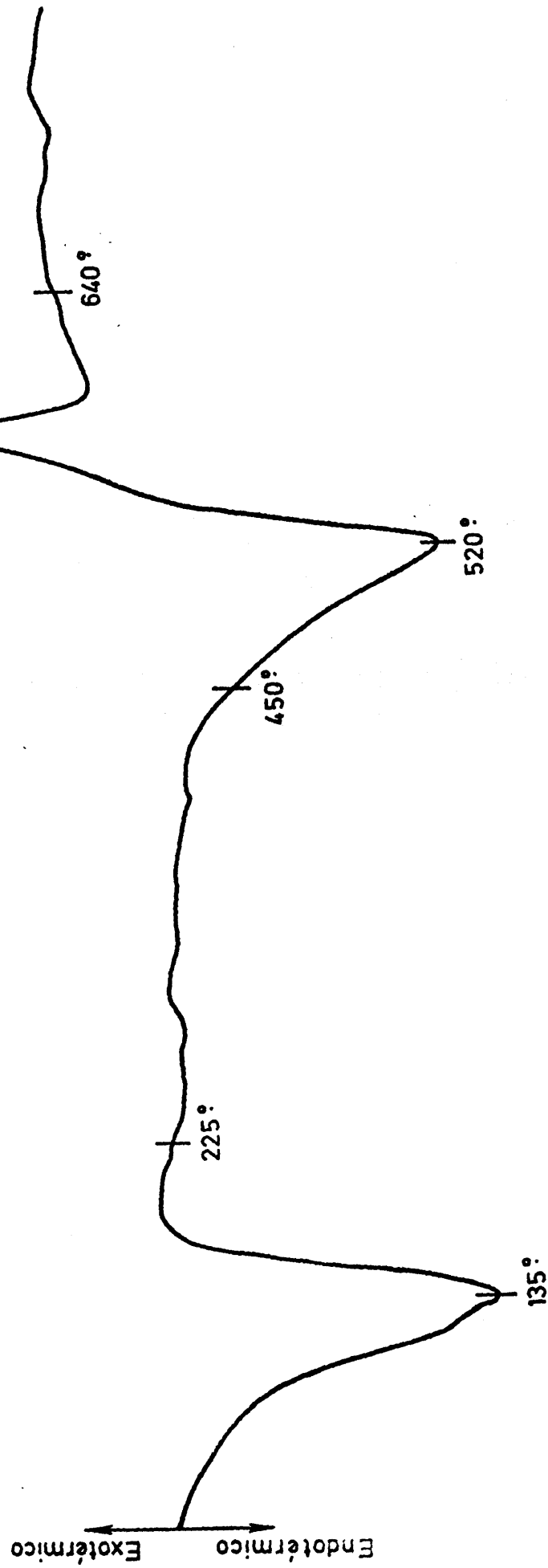


Fig. 40

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta - \text{PbO} \ 1/1\text{M}$

a los 10 meses de preparación de la mezcla

$v = 300^\circ \text{ h.}$

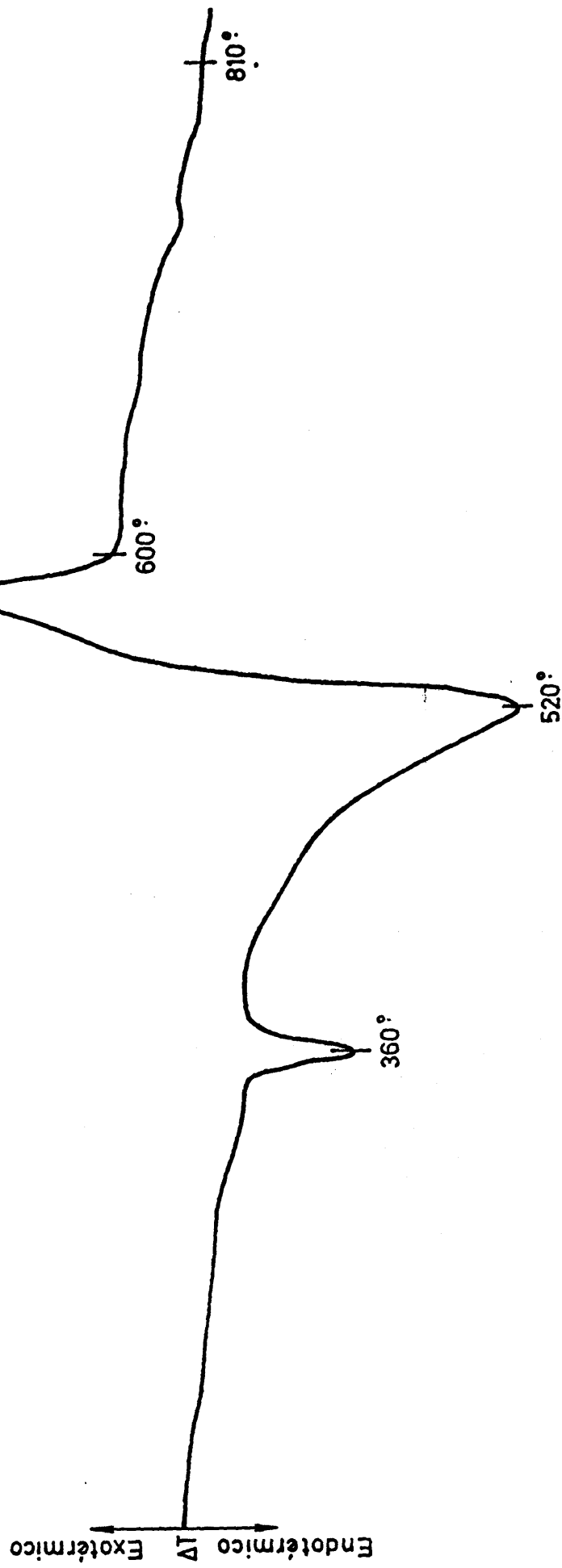


Fig. 41

Se diferencia de las dos curvas de ATD anteriores en la aparición de un nuevo pico endotérmico con máximo a los 360°C, que interpretaremos más adelante.

La ausencia de humedad en la muestra es manifiesta, así como la homogeneidad de la mezcla: el pico endotérmico de desprendimiento de anhídrido sulfúrico ha desaparecido, lo mismo que ocurría en el termograma correspondiente.

Si comparamos estos resultados termoanalíticos con los correspondientes a la muestra de brochantita anteriormente estudiada (3.1.3.) vemos una gran analogía.

Podemos decir, en particular, que el termograma de la fig. 37, correspondiente a una mezcla preparada once días antes, reproduce principalmente el de deshidratación de la brochantita: la pérdida de peso teórica, correspondiente a la cantidad de brochantita presente, es del 3,5%; la experimental del 5,5% debido a la humedad de la muestra y al hecho de que no hay diferenciación entre el agua la humedad y la propia de la brochantita.

La curva de ATD obtenida de la mezcla a los doce días de su preparación (fig. 40), es muy análoga a la de la brochantita (fig. 27). Una única diferencia existe entre ambas: en la mezcla, el pico exotérmico es más ancho y redondeado. Esto es debido a que dicho pico exotér-

mico de la mezcla, es en realidad, la resultante de dos fenómenos exotérmicos, que tienen lugar en el mismo intervalo de temperaturas aproximadamente. De una parte, la formación de dolerofanita, a partir de la brochantita - existente en la mezcla, de otra, la pura reacción de intercambio sulfato de cobre-óxido de plomo, que estudiamos en 3.2.1.

3.2.3.3. Roentgenografía.

3.2.3.3.1. Muestras de distinto grado de evolución a temperatura ambiente.

a) En la tabla XXXII se reproduce el difractograma de una muestra a los 14 días de preparada la mezcla.

El difractograma es principalmente el de una mezcla de tres componentes: SO_4Pb , $\beta\text{-PbO}$ y $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$; de ellos, el sulfato de plomo justifica la mayor parte de las líneas del diagrama.

Este resultado prueba que el humedecimiento y el cambio de color de la muestra observados, son la consecuencia de una reacción entre los componentes de la mezcla a temperatura ambiente.

b) Idéntico fué el resultado obtenido con una muestra tomada de la mezcla a los veinte días de preparada

TABLA XXXII

| $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-PbO}$ | | SO_4Pb | | $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ | | PbO amarillo | |
|---|------------------|------------------------|------------------|---------------------------------------|------------------|-----------------------|------------------|
| I/I M (14 días) | | AST 5-0572 | | ASTM 13-398 | | ASTM 5-0570 | |
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 6,4069 | 12 | | | 6,38 | 40 | | |
| 5,3809 | 12 | 5,381 | 3 | 5,36 | 40 | | |
| 4,2893 | 75 | 4,26 | 87 | | | | |
| 3,9139 | 16 | | | 3,90 | 85 | | |
| 3,8193 | 46 | 3,813 | 57 | | | | |
| 3,6302 | 23 | 3,622 | 23 | | | | |
| 3,4901 | 34 | 3,479 | 33 | | | | |
| 3,3420 | 86 | 3,333 | 86 | | | | |
| 3,2234 | 72 | 3,220 | 71 | | | | |
| 3,0639 | 10 | | | | | 3,067 | 100 |
| 3,0104 | 100 | 3,001 | 100 | | | | |
| 2,9284 | 7 | | | 2,923 | 20 | 2,946 | 31 |
| 2,7683 | 40 | 2,773 | 35 | | | | |
| 2,7025 | 45 | 2,699 | 46 | 2,678 | 50 | | |
| | | | | 2,628 | 8 | | |
| 2,6233 | 12 | | | 2,601 | 18 | | |
| | | | | 2,521 | 100 | | |
| 2,5183 | 17 | | | | | | |
| 2,4105 | 15 | 2,406 | 17 | | | | |
| 2,2794 | 18 | 2,276 | 20 | | | | |
| 2,2355 | 6 | 2,235 | 5 | | | | |
| 2,1918 | 7 | 2,193 | 7 | | | | |
| 2,1666 | 27 | 2,164 | 26 | | | | |
| 2,1362 | 8 | 2,133 | 5 | | | | |
| 2,0682 | 76 | 2,067 | 76 | | | | |
| | | | | | | | |
| 2,0360 | 55 | 2,031 | 34 | | | | |
| | | 2,028 | 48 | | | | |
| 1,9729 | 23 | 1,973 | 21 | | | | |
| 1,9228 | 6 | | | 1,909 | 4 | | |
| 1,8808 | 10 | 1,879 | 6 | 1,885 | 4 | | |
| 1,849 | 4 | | | | | 1,850 | 14 |
| 1,8195 | 4 | | | | | 1,797 | 14 |
| 1,7931 | 16 | 1,793 | 15 | | | | |
| 1,7415 | 12 | 1,741 | 8 | | | 1,724 | 15 |

esta. (El diagrama correspondiente está reproducido en la tabla XXXV, de la muestra A).

c) Sin embargo, cuando se opera sobre muestras muy evolucionadas, el resultado es algo diferente.

En la tabla XXXIII aparece el diagrama obtenido de la mezcla a los diez meses de su preparación, es decir, de la misma muestra de la que hemos reproducido anteriormente las curvas TG y ATD y que se diferenciaban de las correspondientes a muestras menos evolucionadas - por presentar, respectivamente, una caída sobre los 300°C. y un pico endotérmico sobre los 360°.

Este diagrama presenta de común con el perteneciente a la muestra A, las líneas correspondientes al sulfato de plomo y a la brochantita, así como las del β -PbO, cuya línea 100 tiene aquí intensidad 20, aunque solapada con otra de hidrocerusita.

Además de la hidrocerusita, cuyo diagrama está claramente presente, hay también líneas del hidrato del PbO, compuestos ambos que aparecían también en el diagrama de la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO}$ cuando ésta estaba muy envejecida.

Repitiendo el modo de operar allí aplicado, se ha hecho también ahora un espectro infrarrojo de esta muestra, que nos ha puesto de manifiesto nuevamente la presencia de carbonatos (fig. 42). Volvemos a ver la banda a 1420 cm^{-1} , de la vibración ν_3 .

TABLA XXXIII

[illegible]

TABLA XXXIII (Continuación)

| $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}/\beta\text{-PbO}$ (10 meses) | I/I_1 | SO_4PbO ASTM 5-0577 | $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ASTM 13-398 | $\beta\text{-PbO}$ ASTM 5-0570 | $\text{PbO}\cdot\text{O}\cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (37) | $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ ASTM 14-8 | |
|--|-----------------------|--|--|-----------------------------------|---|--|-----------------------|
| dA | I/I_1 | dA | I/I_1 | dA | I/I_1 | dA | I/I_1 |
| 2,3569 | 2 | 2,355 | 1 | 2,377 | 20 | | |
| 2,3120 | 5 | | | | | | |
| 2,2794 | 20 | 2,276 | 20 | | 2,328 | 2,27 | 70 |
| 2,2376 | 5 | 2,235 | 5 | | | 2,22 | 80 |
| 2,1918 | 7 | 2,193 | 7 | | | | |
| 2,1646 | 21 | 2,164 | 26 | | | 2,176 | 70 |
| 2,1309 | 7 | 2,133 | 5 | | | 2,13 | 20 |
| 2,0664 | 77 | 2,067 | 76 | | | | |
| | | | | | | | |
| 2,0290 | 51 | 2,031 | 34 | | | 2,027 | 50 |
| | | 2,028 | 48 | | | | |
| 1,9713 | 20 | 1,973 | 21 | | | 1,987 | 20 |
| 1,8808 | 11 | 1,879 | 6 | | 1,888 | 1,870 | 50 |
| 1,7934 | 19 | 1,793 | 15 | 1,797 | 14 | 1,801 | 90 |
| 1,7415 | 12 | 1,741 | 8 | | | 1,758 | 20 |
| | | | | | | | |
| 1,7033 | 15 | 1,703 | 16 | | | 1,699 | 20 |
| | | | | | | 1,693 | 80 |
| 1,6554 | 8 | 1,656 | 7 | | | | |
| 1,6213 | 18 | 1,621 | 19 | | | | |
| 1,6104 | 10 | 1,611 | 10 | 1,640 | 13 | 1,617 | 70 |
| 1,5727 | 8 | 1,571 | 6 | | | | |

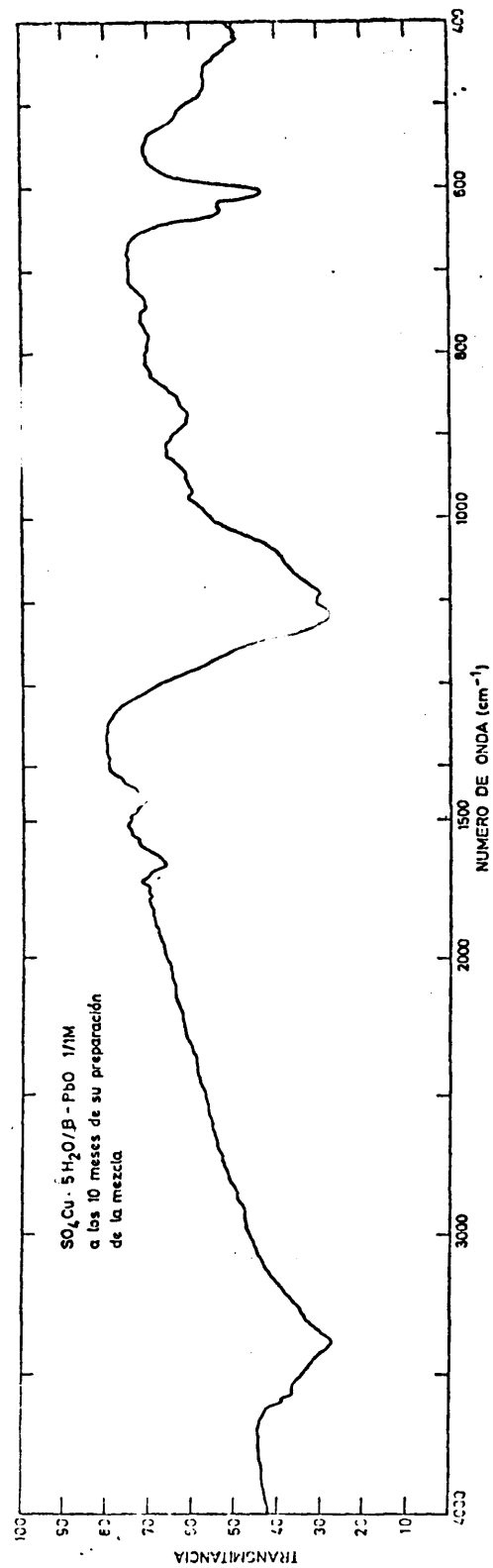


Fig. 42

Se observa también una banda a 875 cm^{-1} correspondiente a la vibración ν_2 .

La vibración ν_4 no es aquí visible, apareciendo en esta zona otras bandas debidas al ión $\text{SO}_4^{=}$.

La vibración ν_1 sobre los 1100 cm^{-1} aparece solapada con otra de sulfatos.

Vuelve a verse claramente la presencia de brochantita, como ocurría en la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO}$.

Esta transformación del $\beta\text{-PbO}$ en $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ y $\text{PbO} \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ explica nuevamente la ganancia de peso entre 200° y 450° del termograma obtenido de la mezcla a los 10 meses de preparada, así como el pico endotérmico del ATD de la misma muestra a 360°C .

Con el fin de probar una vez más indirectamente este fenómeno de envejecimiento, hemos tomado muestra en la curva de ATD a 380°C , es decir, después de terminado el pico endotérmico que, según todo lo dicho, está debido a la pérdida de agua y de carbonatos de la hidrocerusita y del hidrato del óxido de plomo. La ausencia de estos dos compuestos en el diagrama de rayos X confirmará nuevamente los resultados anteriormente expuestos.

En la tabla XXXIV, está representado este diagrama.

Como era de esperar, han desaparecido todas las líneas de $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ y de $\text{PbO} \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$.

TABLA XXXIV

| SO ₄ Cu. 5H ₂ O / β - PbO 1/1 M T= 380°C (10 meses) | | BO ₄ Pb ASTM 5-0577 | | Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ASTM 13-398 | | β - PbO ASTM 5-0570 | | α - PbO ASTM 5-0561 | |
|--|------------------|-----------------------------------|------------------|--|------------------|------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 6,4115 | 21 | | | 6,38 | 40 | | | | |
| 5,9012 | 12 | | | 5,89 | 3-5 | 5,893 | 6 | | |
| 5,3618 | 14 | | | 5,36 | 40 | | | | |
| 4,2649 | 58 | 4,26 | 87 | | | | | | |
| 3,914 | 16 | | | 3,90 | 85 | | | | |
| 3,8128 | 39 | 3,813 | 57 | | | | | | |
| 3,6302 | 20 | 3,622 | 23 | | | | | | |
| 3,4901 | 33 | 3,479 | 33 | | | | | | |
| 3,336 | 128 | 8,333 | 86 | | | | | | |
| 3,2234 | 67 | 2,220 | 71 | 3,19 | 40 | | | | |
| 3,1089 | 7 | | | | | | | 3,115 | 100 |
| 3,0681 | 13 | | | | | 3,067 | 100 | | |
| 3,0024 | 100 | 3,001 | 100 | | | | | | |
| 2,9463 | 26 | | | 2,923 | 20 | 2,946 | 31 | 2,809 | 62 |
| 2,796 | 3 | | | 2,813 | 4 | 2,744 | 28 | | |
| 2,7650 | 27 | 2,773 | 35 | | | | | | |
| 2,696 | 40 | 2,699 | 46 | 2,678 | 50 | | | | |
| 2,6203 | 10 | 2,618 | 8 | 2,628 | 8 | | | | |
| 2,5217 | 21 | | | 2,521 | 100 | | | 2,510 | 18 |
| 2,4596 | 5 | | | 2,466 | 10 | | | | |
| | | | | 2,460 | 14 | | | | |
| 2,4105 | 16 | 2,406 | 17 | 2,421 | 4 | | | | |

TABLA XXXIV (Continuación)

| SO ₄ Cu. 5H ₂ O / β-PbO 1/1 M | | SO ₄ Pb | Cu ₄ SO (OH) ₆ | β-PbO | α-PbO |
|---|------------------|--------------------|--------------------------------------|-------------|------------------|
| T= 380°C (10 meses) | | ASTM 5-0577 | ASTM 13-398 | ASTM 5-0570 | ASTM 5-0562 |
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 2,3871 | 5 | | | | |
| 2,2750 | 14 | 2,276 | 20 | 2,377 | 20 |
| 2,2376 | 7 | 2,235 | 5 | | |
| 2,1918 | 7 | 2,193 | 7 | | |
| 2,1646 | 16 | 2,164 | 26 | | |
| 2,1324 | 7 | 2,133 | 5 | | |
| 2,0700 | 65 | 2,067 | 76 | | |
| | | | | | |
| 2,0277 | 52 | 2,031 | 34 | | |
| | | 2,028 | 48 | | |
| | | | | | |
| 1,9729 | 20 | 1,973 | 21 | | |
| 1,9542 | 19 | | | 1,959 | 21 |
| 1,9068 | 6 | 1,905 | 3 | | |
| 1,8808 | 10 | 1,879 | 6 | | |
| 1,7954 | 20 | 1,793 | 15 | 1,797 | 14 |
| 1,7415 | 10 | 1,741 | 8 | | |
| 1,7045 | 14 | 1,703 | | | |
| | | | | | |
| 1,6502 | 6 | 1,656 | 7 | 1,640 | 13 |
| | | 1,648 | 3 | | |

Aparecen por el contrario las líneas del SO_4Pb , $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ y $\beta\text{-PbO}$, como en el diagrama de la tabla XXXII, cuando la mezcla no se había aún carbonatado.

Y se observa también $\alpha\text{-PbO}$, resultante cierta mente de la descomposición de $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ y $\text{PbO}\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$.

Ya hemos visto al hablar de la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}/\alpha\text{-PbO}$, que en determinados diagramas se observa la formación de $\text{PbSO}_4\cdot\text{PbO}$.

Este mismo fenómeno está presente únicamente en este diagrama de la mezcla de $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}/\beta\text{-PbO}$ y es debido a la presencia de $\alpha\text{-PbO}$, formado como consecuencia de la descomposición de la hidrocerusita y del hidrato del óxido de plomo.

Ya dijimos anteriormente que el adelantamiento de este fenómeno se explica fácilmente por el hecho de que este $\alpha\text{-PbO}$, recién formado (por descomposición de la hidrocerusita y del $\text{PbO}\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$) es mucho más reactivo.

Aunque no hay ninguna línea del monoxisulfato, que no se solape con otras del diagrama, sin embargo, su presencia es indudable, debido al aumento que produce en la intensidad de determinadas líneas. Así: la 3,3384 que en el diagrama de la mezcla a temperatura ambiente tiene $I/I_1=92$, en el de la mezcla calcinada a 380°C tiene una $I/I_1=128$, a pesar de haber desaparecido la hidrocerusita y el $\text{PbO}\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, que tenían líneas con este espaciado.

La 2,9472 pasa de intensidad 17 a temperatura ambiente a 26 a 380°. Esta línea debería haber disminuido de intensidad al haber desaparecido la hidrocerusita, y, sin embargo, hay un incremento sensible de la intensidad.

Estas dos líneas del diagrama del $\text{SO}_4\text{Pb} \cdot \text{PbO}$, que son respectivamente, la 3,33 y la 2,95, tienen ambas intensidad 100.

3.2.3.3.2. Muestras a distintas temperaturas de calcinación.

Con el fin de interpretar la curva de ATD, que se obtiene al calentar la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-PbO}$ 1/1 M, desde la temperatura ambiente a los 850°, y de establecer cual es la reacción que tiene lugar entre ambos componentes, se han obtenido los difractogramas de seis muestras, respectivamente:

A) de la mezcla a la temperatura ambiente a los veinte días de su preparación.

B) de dicha mezcla calcinada a 400°C, es decir, al comienzo del gran pico endotérmico.

C) de la mezcla calcinada a 510°C, o sea, en el máximo del pico endotérmico de la curva de ATD.

D) de la mezcla calcinada a 540°C, es decir, terminado el pico endotérmico y ya comenzado el exotérmico.

E) calcinada a 660°C, temperatura a la que, como puede verse, ha terminado ya el fenómeno exotérmico.

Muestra A

En la tabla XXXV está representado el difractograma correspondiente, así como los de los patrones ASTM, que han servido para identificarlo.

Aparece como el difractograma de una mezcla de tres componentes, dominando entre ellos el sulfato de plomo: de las 45 líneas del diagrama, las 32 más intensas pertenecen a dicho compuesto, existiendo una buena correspondencia de las intensidades relativas.

De las 13 líneas restantes, 9 coinciden con la líneas del diagrama del β -PbO: entre ellas se encuentran las cuatro características. Sus intensidades relativas guardan, en general, buena correspondencia con las del pa

De las tres líneas restantes, las 3,872 y 2,503 corresponden a dos de las líneas características de una sal básica de cobre, la brochantita ~~xxx~~ $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. La 6,340, pertenece también a este compuesto (línea 6,38, intensidad relativa 40.).

* Téngase en cuenta, que al estar medidas en relación a la más intensa del difractograma, que es la 100 del SO_4Pb , las intensidades relativas del componente que nos ocupa vienen divididas por dos, aproximadamente.

** La 4ª línea característica coincide con otra del SO_4Pb .

TABLA XXXV

| SO ₄ Cu. 5H ₂ O / β -PbO 1/1 M | | ASTM 5-0577 | | ASTM 5-0561 | | ASTM 13-398 | |
|--|------------------|--------------------|------------------|--------------|------------------|---|------------------|
| T. ambiente a los 20 días | | SO ₄ Pb | | β -PbO | | Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ | |
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 6,340 | 9 | | | | | 6,38 | 40 |
| 5,843 | 6 | | | | | 5,89 | 5 |
| 5,320 | 15 | 5,38 | 3 | 5,893 | 6 | 5,36 | 40 |
| 4,227 | 92 | 4,26 | 87 | | | | |
| 3,872 | 15 | | | | | 3,90 | 85 |
| 3,782 | 55 | 3,813 | 57 | | | | |
| 3,594 | 27 | 3,622 | 23 | | | | |
| 3,450 | 32 | 3,479 | 33 | | | | |
| 3,311 | 93 | 3,333 | 86 | | | | |
| 3,195 | 77 | 3,220 | 71 | | | | |
| 3,046 | 50 | | | 3,067 | 100 | | |
| 2,986 | 100 | 3,00 | 100 | | | | |
| 2,928 | 18 | | | 2,946 | 31 | 2,923 | 20 |
| 2,744 | 37 | 2,773 | 35 | 2,744 | 28 | | |
| 2,680 | 55 | 2,699 | 46 | | | 2,678 | 50 |
| 2,605 | 15 | 2,618 | 8 | | | 2,601 | 18 |
| 2,503 | 21 | | | | | 2,521 | 100 |
| 2,390 | 19 | 2,406 | 17 | | | | |
| 2,363 | 11 | | | 2,377 | 20 | 2,266 | 14 |
| 2,260 | 22 | 2,276 | 20 | | | | |
| 2,225 | 9 | 2,235 | 5 | | | 2,190 | 14 |
| 2,182 | 10 | 2,193 | 7 | | | 2,140 | 10 |
| 2,152 | 28 | 2,164 | 26 | | | | |

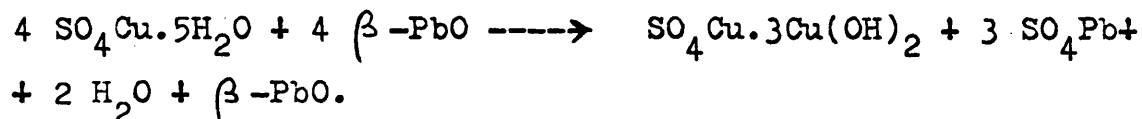
TABLA XXXV (Continuación)

| SO ₄ Cu·5H ₂ O/β -PbO 1/1 M | | ASTM 5-0577 | | ASTM 5-0561 | | ASTM 13-398 | |
|---|------------------|--------------------|------------------|-------------|------------------|---|------------------|
| T. ambiente a los 20 días | | SO ₄ Pb | | β-PbO | | Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ | |
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 2,123 | 10 | 2,133 | 5 | | | | |
| 2,056 | 85 | 2,067 | 76 | | | | |
| 2,021 | 61 | 2,028 | 48 | | | | |
| 2,002 | 12 | | | 2,008 | 12 | | |
| 1,963 | 23 c | 1,973 | 21 | | | 1,969 | 8 |
| 1,894 | 5 | 1,905 | 3 | | | | |
| 1,872 | 7 | 1,879 | 6 | | | | |
| 1,838 | 8 | | | 1,850 | 14 | | |
| 1,786 | 21 | 1,793 | 15 | 1,797 | 14 | | |
| 1,732 | 12 | 1,741 | 8 | | | | |
| 1,716 | 13 | 1,716 | 3 | 1,724 | 15 | | |
| 1,696 | 18 | 1,703 | 16 | | | | |
| 1,647 | 8 | 1,648 | 3 | | | | |
| 1,633 | 7 | | | 1,640 | 13 | | |
| 1,617 | 18 | 1,621 | 19 | | | | |
| 1,606 | 15 | 1,611 | 10 | | | | |
| 1,589 | 6 | | | 1,596 | 1 | | |
| 1,562 | 7 | 1,571 | 6 | | | | |
| 1,529 | 7 | 1,525 | 1 | 1,534 | 9 | | |
| 1,489 | 17 | 1,493 | 15 | 1,474 | 11 | | |
| 1,462 | 12 | 1,467 | 7 | | | | |

El resto del diagrama de la brochantita, coincide con líneas de los otros componentes.

Este resultado confirma la existencia de una reacción, a temperatura ambiente, entre el $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y el $\beta\text{-PbO}$, reacción que se acompaña del desprendimiento de agua y que conduce a la formación de sulfato de plomo, y de brochantita, quedando un resto de óxido de plomo amarillo sin reaccionar.

La reacción puede escribirse:



Según esto, al hacer el estudio térmico de esta mezcla, nos deberemos encontrar, con que el calentamiento produce, en primer lugar, la deshidratación de la brochantita. Posteriormente, se puede esperar la reacción entre dicha oxisal de cobre y el exceso de óxido de plomo.

Muestra B

En la tabla XXXVI está reproducido el diagrama correspondiente, que vuelve a aparecer como el de una mezcla de los tres componentes, que ya conocemos.

Según las curvas TG a estas temperaturas se produce una pérdida de peso, debida verosíblemente, a un des-

TABLA XXXVI
 $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-PbO} (1:1\text{M})$

T = 400°C

| | | SO_4Pb | | $\beta\text{-PbO}$ | | Brochantita | |
|-------|------------------|------------------------|------------------|--------------------|------------------|-------------|------------------|
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 7,688 | 6 | | | | | 7,80 | 8 |
| 6,320 | 10 | | | | | 6,38 | 40 |
| 5,843 | 5 | | | 5,893 | 6 | 5,89 | 5 |
| 5,320 | 15 | 5,38 | 3 | | | 5,36 | 40 |
| 4,237 | 10 | 4,26 | 87 | | | | |
| 3,880 | 15 | | | | | 3,90 | 85 |
| 3,782 | 56 | 3,813 | 57 | | | | |
| 3,601 | 26 | 3,622 | 23 | | | | |
| 3,463 | 33 | 3,479 | 33 | | | | |
| 3,324 | 93 | 3,333 | 86 | | | | |
| 3,206 | 68 | 3,220 | 71 | | | | |
| 3,051 | 49 | | | 3,067 | 100 | | |
| 2,996 | 100 | 3,00 | 100 | | | | |
| 2,933 | 19 | | | 2,946 | 31 | 2,923 | 20 |
| 2,753 | 37 | 2,773 | 35 | 2,744 | 28 | | |
| 2,688 | 51 | 2,699 | 46 | | | 2,678 | 50 |
| 2,605 | 12 | 2,618 | 8 | | | 2,601 | 18 |
| 2,506 | 18 | | | | | 2,521 | 100 |
| 2,396 | 11 | | | 2,377 | 20 | | |
| 2,268 | 22 | 2,276 | 20 | | | 2,266 | 14 |
| 2,231 | 4 | 2,235 | 5 | | | | |
| 2,184 | 8 | 2,193 | 7 | | | 2,190 | 14 |
| 2,157 | 26 | 2,164 | 26 | | | 2,140 | 10 |
| 2,123 | 8 | 2,133 | 5 | | | | |
| 2,061 | 77 | 2,067 | 76 | | | | |
| 2,023 | 57 | 2,028 | 48 | | | | |
| 1,965 | 20 | 1,973 | 21 | | | | |
| 1,899 | 4 | 1,905 | 3 | | | | |
| 1,872 | 8 | 1,879 | 6 | | | | |
| 1,843 | 7 | | | 1,850 | 14 | | |
| 1,789 | 22 | 1,793 | 15 | 1,797 | 14 | | |
| 1,735 | 12 | 1,741 | 8 | | | | |
| 1,716 | 9 | 1,716 | 3 | 1,724 | 15 | | |
| 1,698 | 17 | 1,703 | 16 | | | | |
| 1,652 | 7 | 1,648 | 3 | | | | |
| 1,634 | 7 | | | 1,640 | 13 | | |
| 1,617 | 18 | 1,621 | 19 | | | | |
| 1,567 | 7 | 1,571 | 6 | | | | |
| 1,529 | 8 | 1,525 | 1 | 1,534 | 9 | | |
| 1,489 | 16 | 1,493 | 15 | 1,474 | 11 | | |
| 1,464 | 9 | 1,467 | 7 | | | | |

prendimiento de agua. Según la reacción anterior, el único compuesto presente capaz de deshidratarse es la brochantita.

Al reproducirse en la muestra B el diagrama de la A hay que concluir que la deshidratación de la brochantita al aire, a estas temperaturas, es un fenómeno reversible ^{*}.

Muestra C (Tabla XXXVII)

Este diagrama presenta las líneas correspondientes al SO_4Pb y al $\beta\text{-PbO}$. Con ellas queda justificado todo el diagrama excepto la línea 3,664, muy débil. La línea 3,664 corresponde a la 3,62, intensidad 100, de la dolerofanita ($\text{SO}_4\text{Cu.CuO}$), oxisal anhidra, que, como hemos visto, es el producto de la deshidratación de las hidroxisales brochantita y atnlerita. Han desaparecido, pues, las líneas pertenecientes a la brochantita, lo que indica, en primera aproximación, que el pico endotérmico de la curva de ATD de la mezcla en estudio representa, únicamente, la deshidratación de la hidroxisal formada en la reacción a temperatura ambiente. Por otra parte, parece indicar también que la deshidratación de la brochantita conduce, primeramente, a un producto amorfo.

^{*} Pannetier y colaboradores (39) encuentran también el diagrama de la brochantita, después de iniciada la deshidratación de la misma.

TABLA XXXVII

SO₄Cu.5H₂O/β -PbO 1/1 M SO₄Pb β-PbO Brochantita
T= 510°C

| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
|--------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|
| 5,320 | 5 | 5,38 | 3 | | | | |
| 4,227 | 96 | 4,26 | 87 | | | | |
| 3,782 | 57 | 3,813 | 57 | | | | |
| 3,664* | 5 | | | | | | |
| 3,601 | 27 | 3,622 | 23 | | | | |
| 3,450 | 36 | 3,479 | 33 | | | | |
| 3,312 | 98 | 3,333 | 86 | | | | |
| 3,195 | 74 | 3,220 | 71 | | | | |
| 3,046 | 23 | | | 3,067 | 100 | | |
| 2,986 | 100 | 3,000 | 100 | | | | |
| 2,928 | 12 | | | 2,946 | 31 | 2,923 | 20 |
| 2,744 | 41 | | | 2,744 | 28 | | |
| 2,684 | 51 | 2,699 | 46 | | | 2,678 | 50 |
| 2,601 | 14 | 2,618 | 8 | | | 2,601 | 18 |
| 2,393 | 21 | 2,406 | 17 | | | | |
| 2,370 | 7 | | | 2,377 | 20 | | |
| 2,266 | 21 | 2,276 | 20 | | | 2,266 | 14 |
| 2,223 | 6 | 2,235 | 5 | | | | |
| 2,187 | 8 | 2,193 | 7 | | | 2,190 | 14 |
| 2,152 | 27 | 2,164 | 26 | | | 2,140 | 10 |
| 2,120 | 6 | 2,133 | 5 | | | | |
| 2,056 | 86 | 2,067 | 76 | | | | |
| 2,021 | 62 | 2,028 | 48 | | | | |
| 1,971 | 24 | 1,973 | 21 | | | | |
| 1,894 | 5 | 1,905 | 3 | | | | |
| 1,873 | 7 | 1,879 | 6 | | | | |
| 1,843 | 5 | | | 1,850 | 14 | | |
| 1,786 | 19 | 1,793 | 15 | 1,797 | 14 | | |
| 1,732 | 10 | 1,741 | 8 | 1,724 | 15 | | |
| 1,697 | 20 | 1,703 | 16 | | | | |
| 1,650 | 8 | 1,648 | 3 | | | | |
| 1,617 | 19 | 1,621 | 19 | | | | |
| 1,564 | 8 | 1,571 | 6 | | | | |
| 1,489 | 16 | 1,493 | 15 | 1,474 | 11 | | |
| 1,464 | 9 | 1,467 | 7 | | | | |

* La línea 3,664 I/I₀ = 5 corresponde a la 3,62 I/I₀ = 100 de la Dolerofanita (ASTM- 13-189).

Muestra D (Tabla XXXVIII)

El diagrama presenta un total de 37 líneas de las cuales 30 coinciden con las del SO_4Pb ; existe una buena correspondencia de intensidades excepto en algunas líneas que aparecen incrementadas, por estar solapadas con otras de los demás componentes.

Cuatro líneas cuyas intensidades oscilan entre 5 y 7, se justifican por líneas del diagrama de CuO ; el resto de su diagrama se solapa con el del SO_4Pb , produciendo un incremento en las intensidades relativas de esas líneas del sulfato.

La presencia de $\beta\text{-PbO}$ en la mezcla se manifiesta por una sola línea, la 3,045 de intensidad 12, que corresponde a la 3,067, máxima del diagrama del $\beta\text{-PbO}$.

Las dos líneas restantes se justifican, respectivamente:

La 2,846 de intensidad 3, por la 2,835 de la dolerofanita, estando el resto del diagrama solapado con los de los compuestos óxido de cobre y sulfato de plomo. Aunque la intensidad relativa de esta línea en el patrón ASTM es 8, en nuestro diagrama experimental de la dolerofanita presenta intensidad 24. Esta línea siempre que aparece en nuestros diagramas lo hace con una intensidad muy superior a la del patrón.

TABLA XXXVIII

SO₄Cu.5H₂O/ β -PbO
(1:1M)
T: 540°C

SO₄Pb

CuO

Dolerofa
nita

Antle-
rita.

| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
|--------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|
| 5,368 | 6 | 5,38 | 3 | | | | | 5,40 | 23 |
| 4,836 | 6 | | | | | | | 4,860 | 100 |
| 4,267 | 87 | 4,26 | 87 | | | | | | |
| 3,806 | 52 | 3,813 | 57 | | | | | | |
| 3,615 | 26 | 3,622 | 23 | | | 3,623 | 100 | | |
| 3,485 | 34 | 3,479 | 33 | | | | | | |
| 3,324 | 91 | 3,333 | 86 | | | | | | |
| 3,240 | 70 | 3,220 | 71 | | | | | | |
| 3,045* | 12 | | | | | | | | |
| 3,005 | 100 | 3,001 | 100 | | | | | | |
| 2,846 | 3 | | | | | 2,835 | 8 | | |
| 2,757 | 41 | 2,773 | 35 | 2,751 | 12 | 2,776 | 20 | 2,762 | 12 |
| 2,688 | 45 | 2,699 | 46 | | | | | 2,683 | 77 |
| 2,612 | 11 | 2,618 | 8 | | | 2,615 | 40 | | |
| 2,547 | 5 | | | 2,530 | 49 | 2,546 | 18 | 2,566 | 85 |
| 2,510 | 7 | | | 2,521 | 100 | | | | |
| 2,396 | 20 | 2,406 | 17 | | | | | | |
| 2,316 | 6 | | | 2,32 | 96 | | | | |
| 2,272 | 19 | 2,276 | 20 | | | 2,256 | 30 | | |
| 2,236 | 7 | 2,235 | 5 | | | | | | |
| 2,187 | 8 | 2,193 | 7 | | | | | | |
| 2,159 | 26 | 2,164 | 26 | | | | | | |
| 2,125 | 10 | 2,133 | 5 | | | | | 2,131 | 69 |
| 2,060 | 79 | 2,067 | 76 | | | | | | |
| 2,024 | 55 | 2,028 | 48 | | | | | 2,034 | 20 |
| 1,967 | 21 | 1,973 | 21 | | | | | | |
| 1,901 | 5 | 1,905 | 3 | | | | | | |
| 1,875 | 7 | | | 1,866 | 25 | | | | |
| 1,789 | 17 | 1,793 | 15 | 1,778 | 2 | | | | |
| 1,737 | 8 | 1,741 | 8 | | | | | | |
| 1,698 | 17 | 1,703 | 16 | | | 1,704 | 2 | | |
| 1,654 | 8 | 1,656 | 7 | | | 1,646 | 6 | | |
| 1,617 | 20 | 1,621 | 19 | | | 1,615 | 4 | | |
| 1,606 | 12 | 1,611 | 10 | | | 1,600 | 4 | | |
| 1,569 | 7 | 1,571 | 6 | 1,581 | 14 | 1,579 | 6 | | |
| 1,491 | 18 | 1,493 | 15 | 1,505 | 20 | | | | |
| 1,464 | 10 | 1,467 | 7 | | | 1,469 | 4 | | |

* La línea 3,045 I/I₁ = 12 corresponde a la 3,067 I/I₁ = 100 del β -PbO (ASTM 5-0570).

La 4,836, intensidad 6, por la 4,860 intensidad 100, de la antlerita ($\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) el otro hidroxisulfato de cobre conocido.

Como ya vimos antes, la mezcla dolerofanita-óxido de cobre se hidrata muy fácilmente, transformándose en antlerita.

Otras líneas de la antlerita intensas, se solapan con las del sulfato de plomo o del óxido de cobre, incrementando la intensidad relativa de las mismas, así por ejemplo las: $5,40 \text{ I/I}_1 = 23$; $3,60 \text{ I/I}_1 = 77$; $2,566 \text{ I/I}_1 = 85$; $2,131 \text{ I/I}_1 = 69$ y $2,034 \text{ I/I}_1 = 20$.

La presencia del diagrama del CuO en el de esta muestra, confirmando la formación de dolerofanita, cuya presencia se había insinuado ya en el diagrama de la muestra C, confirma que la brochantita, al deshidratarse, se transforma, primeramente, en un producto amorfo y, seguidamente, en monoxisulfato de cobre dejando óxido de cobre libre, como ya vimos en 3.1.3.4..

Muestra E (Tabla XXXIX)

Del total de 34 líneas de que consta el diagrama de esta muestra, 30 corresponden al SO_4Pb , y 4 al CuO .

Comparado con el diagrama de la muestra anterior, se observa la desaparición del β - PbO , así como un

TABLA XXXIX $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-PbO } 1/1 \text{ M}$ SO_4Pb CuO

T: 660°C

| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|
| 5,352 | 5 | 5,38 | 3 | | |
| 4,247 | 96 | 4,26 | 87 | | |
| 3,798 | 61 | 3,813 | 57 | | |
| 3,608 | 27 | 3,622 | 23 | | |
| 3,463 | 37 | 3,479 | 33 | | |
| 3,330 | 94 | 3,333 | 86 | | |
| 3,212 | 77 | 3,220 | 71 | | |
| 3,005 | 100 | 3,001 | 100 | | |
| 2,761 | 44 | 2,773 | 35 | 2,751 | 12 |
| 2,688 | 54 | 2,699 | 46 | | |
| 2,612 | 12 | 2,618 | 8 | | |
| 2,551 | 5 | | | 2,530 | 49 |
| 2,520 | 15 | | | 2,52 | 100 |
| 2,399 | 21 | 2,406 | 17 | | |
| 2,313 | 15 | | | 2,32 | 96 |
| 2,268 | 24 | 2,276 | 20 | | |
| 2,228 | 7 | 2,235 | 5 | | |
| 2,187 | 9 | 2,193 | 7 | | |
| 2,125 | 32 | 2,133 | 5 | | |
| 2,063 | 91 | 2,067 | 76 | | |
| 2,026 | 63 | 2,028 | 48 | | |
| 1,969 | 24 | 1,973 | 21 | 1,959 | 3 |
| 1,901 | 6 | 1,905 | 3 | | |
| 1,875 | 9 | | | 1,866 | 25 |
| 1,789 | 21 | 1,793 | 15 | 1,778 | 2 |
| 1,738 | 11 | 1,741 | 8 | | |
| 1,714 | 6 | 1,716 | 3 | 1,714 | 8 |
| 1,698 | 23 | 1,703 | 16 | | |
| 1,652 | 8 | 1,656 | 7 | | |
| 1,617 | 22 | 1,621 | 19 | | |
| 1,609 | 12 | 1,611 | 10 | | |
| 1,567 | 9 | 1,571 | 6 | 1,581 | 14 |
| 1,491 | 20 | 1,493 | 15 | 1,505 | 20 |
| 1,462 | 9 | 1,467 | 7 | | |

gran incremento de las intensidades de las líneas de CuO , en relación a la más intensa del diagrama, que es la 100 del SO_4Pb . Según esto, el pico exotérmico puede ser atribuido a la reacción entre el resto de óxido de plomo no reaccionado a la temperatura ambiente y la dolerofanita.

3.2.4. $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-PbO}$ 4/3 M

Repitiendo el estudio hecho en la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO}$, y para ver cual es el comportamiento de la mezcla con $\beta\text{-PbO}$ cuando no hay exceso de óxido de plomo, hemos preparado la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-PbO}$ 4/3 M de tamaño de grano $< 0,037$ mm.

Lo mismo que ocurría anteriormente se observa el humedecimiento y el cambio de color de la muestra poco después de preparada, lo que indica que también en este caso existe una reacción a temperatura ambiente.

Como en la anterior mezcla análoga, se ha hecho el estudio roentgenográfico y termoanalítico de esta mezcla.

3.2.4.1. Roentgenografia

Se ha obtenido el difractograma de la mezcla a los 8 días de preparada.

Como puede verse en la tabla XL, la mezcla está completamente evolucionada. Se aprecian los siguientes componentes: SO_4Pb y $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$. No se observa la presencia del $\beta\text{-PbO}$.

A diferencia de lo que ocurría en la mezcla

TABLA XL

| SO ₄ Cu.5H ₂ O/ β -PbO 4/3 M | | ASTM. 5-0577 | ASTM 13-398 | ASTM 7-407 | |
|--|------------------|-------------------|---|---|------------------|
| O,037 mm | | PbSO ₄ | Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ | 3CuO.SO ₃ .2H ₂ O | |
| a los 8 días de preparación | | | | | |
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 6,3203 | 14 | | | | |
| 5,3199 | 12 | | | 6,38 | 40 |
| 4,2347 | 87 | | | 5,36 | 40 |
| 3,8768 | 20 | 4,26 | 87 | | |
| 3,7888 | 52 | | | 3,90 | 85 |
| 3,6085 | 20 | 3,813 | 57 | | |
| 3,4568 | 30 | 3,622 | 23 | | |
| 3,3225 | 93 | 3,479 | 33 | | |
| 3,1973 | 66 | 3,333 | 86 | | |
| 2,9946 | 100 | 3,220 | 71 | 3,19 | 40 |
| 2,9070 | 4 | 3,001 | 100 | | |
| 2,7526 | 32 | | | 2,923 | 20 |
| 2,6906 | 48 | 2,773 | 35 | | |
| 2,6673 | 19 | 2,699 | 46 | | |
| 2,6114 | 12 | | | 2,678 | 50 |
| 2,5866 | 5 | 2,618 | 8 | 2,601 | 18 |
| 2,5054 | 22 | | | | |
| | | | | 2,521 | 100 |
| | | | | | |
| | | | | 2,466 | 10 |
| | | | | 2,460 | 14 |
| 2,4596 | 4 | | | | |
| | | | | 2,683 | 77 |
| | | | | 2,566 | 85 |
| | | | | 2,503 | 26 |

TABLA XL (Continuación)

| SO ₄ Cu.5H ₂ O/ β -PbO 4/3 M 0,037 mm a los 8 días de preparación | | | | | |
|---|------------------|-------------------------------------|------------------|---|------------------|
| ASTM. 5-0577 | | ASTM 13-398 | | ASTM 7-407 | |
| PbSO ₄ | | Cu ₄ SO(OH) ₆ | | 3CuO.SO ₃ .2H ₂ O | |
| dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ | dA | I/I ₁ |
| 2,3963 | 15 | 2,406 | 17 | | |
| 2,3683 | 5 | 2,355 | 1 | | |
| 2,3474 | 2 | 2,276 | 20 | 2,386 | 14 |
| 2,2668 | 20 | 2,235 | 5 | | |
| 2,2296 | 5 | 2,193 | 7 | | |
| 2,1836 | 8 | 2,164 | 26 | | |
| 2,1552 | 22 | 2,133 | 5 | | |
| 2,1252 | 6 | 2,067 | 76 | | |
| 2,0597 | 73 | | | | |
| | | 2,031 | 34 | | |
| 2,0243 | 51 | 2,028 | 48 | | |
| | | | | | |
| 1,9685 | 24 | 1,973 | 21 | | |
| 1,8937 | 4 | 1,905 | 3 | | |
| 1,8754 | 7 | 1,879 | 6 | | |
| 1,7892 | 17 | 1,793 | 15 | | |
| 1,7524 | 14 | 1,741 | 8 | | |
| 1,6978 | 17 | 1,703 | 16 | | |

con α -PbO de igual proporción molar, la presencia de antlerita no está claramente visible. Sólo la línea 2,5866 de intensidad 5, se justifica únicamente por la 2,566, de intensidad 85 de la antlerita. También parece explicar esta hidroxisal el incremento de la intensidad de la línea 2,6673 $I/I_1 = 19$, que corresponde a la 2,678 $I/I_1 = 50$ de la brochantita. Pero, sin embargo, la línea 100 de la antlerita, que aparece en una zona del difractograma en la que no hay interferencias con líneas de los otros componentes, no está presente.

3.2.4.2. Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojos de antlerita y de brochantita se diferencian perfectamente uno de otro en la región de $3.500-3.300 \text{ cm}^{-1}$, por lo que hemos pensado que sería éste un método adecuado para confirmar la presencia o no de antlerita en la mezcla.

En la fig. 43, está representada la zona del espectro antes indicada, tanto para esta mezcla como para la de idéntica proporción con α -PbO. Como puede verse, en ninguna de las mezclas se aprecia la presencia del componente menor. Así, en la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\alpha\text{-PbO}$ formado de antlerita principalmente, es el espectro de esta hidroxisal el único visible.

- ① $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO}$ 4/3M
 ② $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-PbO}$ 4/3M

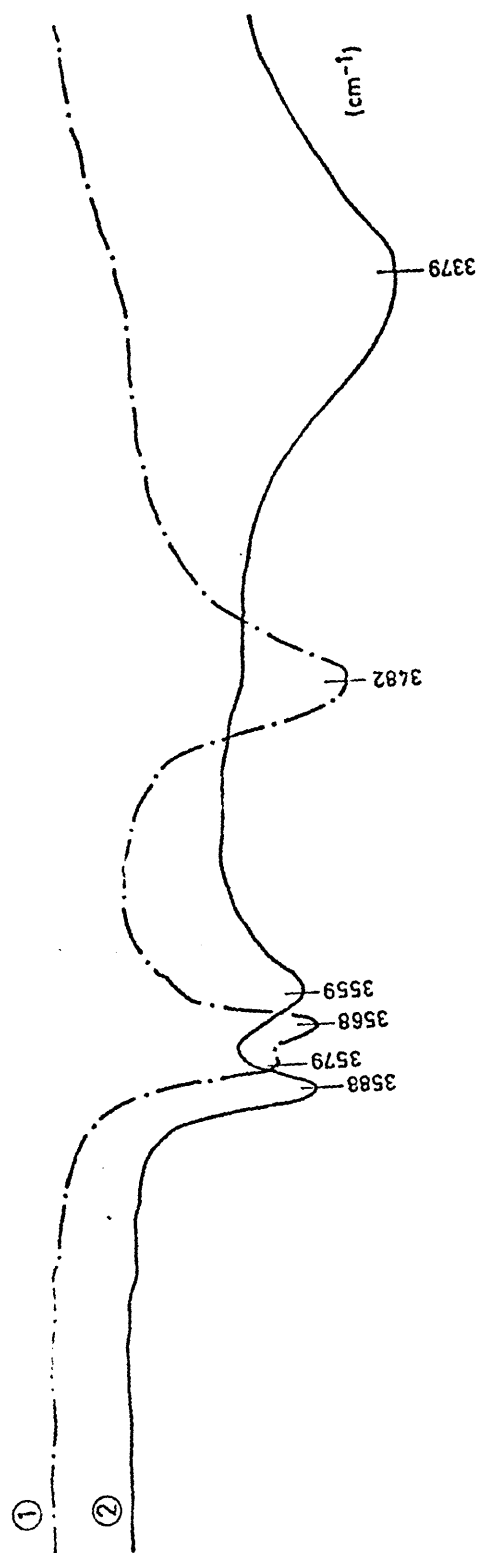


Fig. 43

Del mismo modo, en la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}/\beta\text{-PbO}$ se aprecia únicamente el espectro de la Brochantita, quedando de nuevo no probada la presencia de antlerita.

3.2.4.3. Análisis térmico diferencial

Se ha hecho la curva de ATD a los 8 días de preparada la mezcla (fig. 44). Vemos que es análoga a la de la fig. 29, correspondiente a la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}/\alpha\text{-PbO}$ 4/3 M a los 70 días de su preparación.

Como en ella hay un primer pico endotérmico - grande con máximo a los 460° .

El pico exotérmico, un poco más agudo en este caso, tiene su máximo a 530° , exactamente la misma temperatura que la mezcla con $\alpha\text{-PbO}$.

Por último, en la zona de desprendimiento de SO_3 volvemos a ver dos picos endotérmicos, el primero a la temperatura máxima de 755° y el segundo a 865° . Hay solamente un ligero adelantamiento de 15° en el primer pico y un retraso de otros 15° en el segundo, con respecto a la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}/\alpha\text{-PbO}$ 4/3 M. Este segundo pico endotérmico es mayor que el de la mezcla con $\alpha\text{-PbO}$, como corresponde a la mayor proporción de brochantita en esta mezcla, con respecto a la anterior. Es decir, que el análisis térmico diferencial confirma la presencia de antle-

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-PbO} \quad 4/3\text{M}$
 a los 8 días de preparación de la mezcla
 $v = 300^\circ/\text{h}$

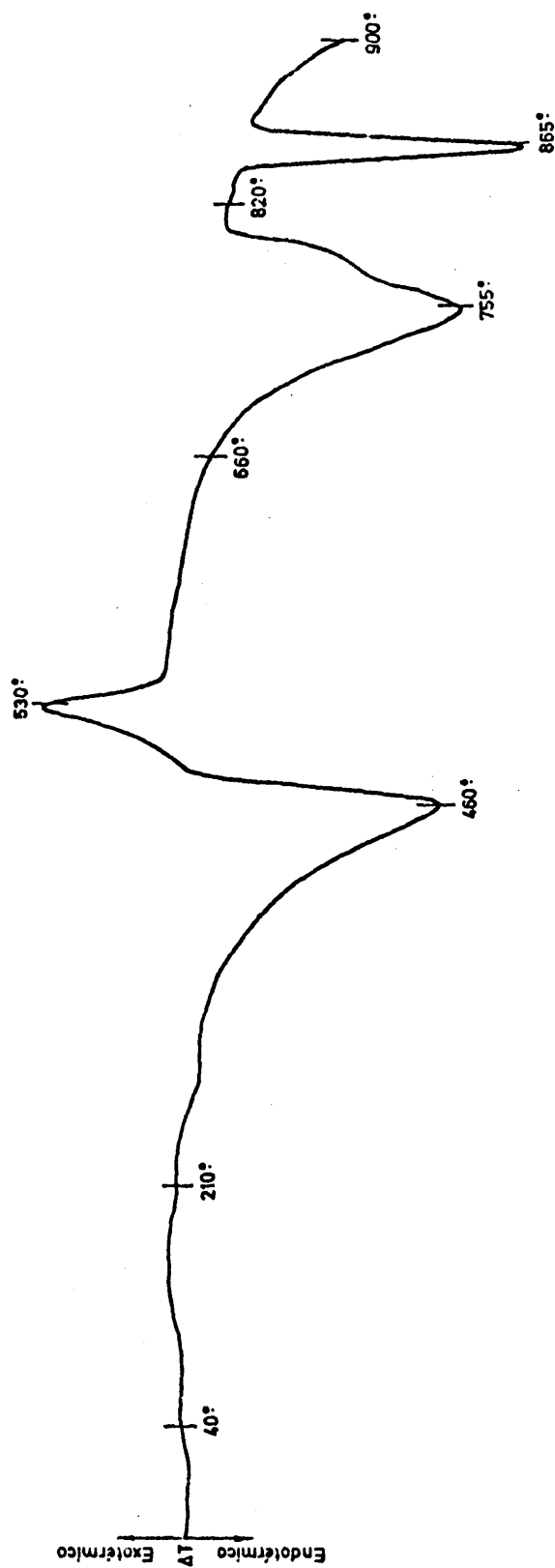
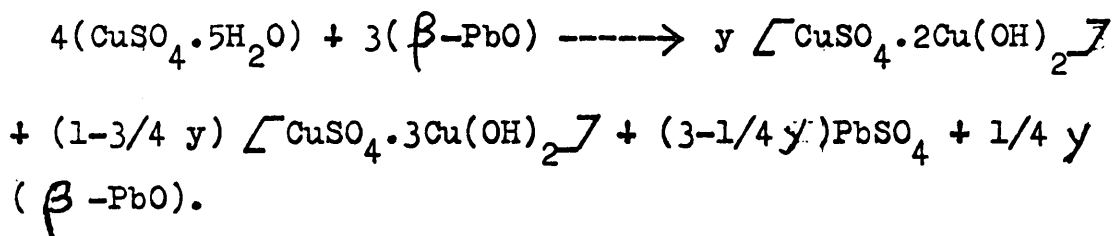


Fig. 44

No siendo ese el caso de nuestra mezcla, la presencia de antlerita sigue siendo dudosa.

La ecuación que representa la reacción entre $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\beta\text{-PbO}$ en esta nueva relación estequiométrica, no puede indicarse de otro modo que como se hizo en el caso del $\alpha\text{-PbO}$:



Juzgando por los resultados roentgenográficos y de análisis térmico diferencial, se puede decir, únicamente, comparando ambas mezclas, que: mientras en la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO}$ $x \gg 1 - 3/4 x$; en la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-PbO}$ $y \ll 1 - 3/4 y$; o dicho en otros términos, la mayor reactividad del $\beta\text{-PbO}$ con respecto al $\alpha\text{-PbO}$ se manifiesta por la formación de una mayor proporción de SO_4Pb , lo que determina la formación de brochantita, más que de antlerita, pues la primera hidroxisal tiene un contenido en sulfatos menor que la segunda.

La mayor velocidad de reacción del $\beta\text{-PbO}$ con respecto al $\alpha\text{-PbO}$ se prueba también por el hecho de que la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-PbO}$ ha evolucionado totalmente al cabo de 8 días mientras que la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO}$ en ese mismo período de tiempo estaba muy poco evolucionada.

rita en la mezcla, siendo por tanto más apropiada para poner de manifiesto estas dos hidroxisales de cobre que la técnica de difracción de rayos X y la de espectroscopía infrarroja.

3.2.4.4. Termogravimetría auxotérmica.

El termograma (fig. 45) ha sido obtenido también a los 8 días de preparación de la mezcla.

Se diferencia del de la fig. 32, correspondiente a la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO } 4/3 \text{ M}$, a los 70 días de preparada, únicamente en la falta de agua de humedad. Quiere esto decir que la mezcla con $\beta\text{-PbO}$ evoluciona mucho más rápidamente y la transformación del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en hidroxisales de cobre se completa ya en 8 días. Todo el resto del termograma es idéntico.

La pérdida de peso, correspondiente al desprendimiento del agua de las hidroxisales es del 4,7%, calculada, como siempre, sobre el peso de muestra a 600°.

Suponiendo que la mezcla hubiese reaccionado totalmente formando únicamente brochantita, la pérdida de agua teórica, sería del 4,12 %. y para el caso en que la única hidroxisal resultante de la completa reacción de la mezcla fuese antlerita, esa pérdida sería del 3,26%. Por tanto, cualquier mezcla de estas dos hidroxisales debería dar una pérdida menor de 4,12 % y mayor de 3,26%.

3.2.5. Interpretación del comportamiento de las mezclas

$\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}$ / PbO , a temperatura ambiente

Hemos visto a lo largo de esta memoria que en las mezclas $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}$ y PbO , aunque con diferencias notables según el tamaño de grano de los componentes en el caso del α - PbO , se produce una deshidratación, más o menos violenta, del $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}$, ocasionada por la presencia del PbO .

La explicación de este comportamiento nos parece que puede encontrarse en la estructura del sulfato de cobre pentahidratado.

El Cu^{++} tiene coordinados en el plano los 4 O de otras tantas moléculas de agua. Pero estas cuatro moléculas de H_2O no son iguales, pues dos de ellas enlazan por medio de puentes de hidrógeno con la quinta molécula de H_2O , coordinada al grupo sulfato.

Existe pues un distinto grado de labilidad de estos cinco H_2O , perfectamente establecido, y que determina la existencia de los tres conocidos hidratos del sulfato de cobre: penta, tri y monohidrato.

Las dos primeras moléculas son mucho más lábiles y se pierden, a la presión atmosférica, a unos 70°C .

Por otra parte, tienen incrementada su acidez (por la coordinación de su oxígeno con el cobre) con re-

lación a la de las moléculas de agua libres y, por tanto, también su capacidad de formar puentes de hidrógeno.

Esto parece explicar que el óxido de plomo, cuya basicidad no es suficiente para que forme un hidrato en las condiciones atmosféricas normales, en presencia del sulfato de cobre pentahidratado, se una con él mediante puentes de hidrógeno.

La formación de estos enlaces, alterando la red del sulfato de cobre, parece que pueda ser la causa de la deshidratación sufrida por el sulfato.

En función del tamaño de grano del PbO , la velocidad de deshidratación será mayor o menor.

Con tamaños de grano pequeños la deshidratación es tan violenta que el agua desprendida humedece totalmente la muestra. En estas condiciones no parece tampoco imposible pensar en la formación de una solución saturada de sulfato de cobre. La reacción constatada entre sulfato de cobre pentahidratado y óxido de plomo sería, en realidad, una reacción solución saturada/sólido.*

* Preparada una solución saturada de sulfato de cobre pentahidratado, se le añadió óxido de plomo y se agitó en agitador mecánico durante 2h. Se observa la formación de un precipitado verde, que se recoge, filtra y lava con agua, dejándolo después secar al aire. La solución conserva todavía un color azul intenso. Hecho el análisis roentgenográfico y térmico de dicho precipitado resultó ser una mezcla de sulfato de plomo y brochantita. El resultado fue el mismo empleando α - PbO o β - PbO . Esto quiere decir que el comportamiento de la mezcla mecánica en polvo es idéntico al de solución saturada de sulfato de cobre-polvo de óxido de plomo.

En las mezclas del sulfato de cobre con óxido de plomo rojo de tamaño de grano grande, la velocidad de deshidratación es mucho menor y no se observa en ningún momento el humedecimiento de las muestras.

El hecho de que seamos capaces de ver durante un lapso de tiempo bastante grande el inestable sulfato de cobre trihidratado en la mezcla, puede explicarse por la pérdida continua, a través de la zona de contacto entre los granos de óxido y de sulfato, del agua cogida de la atmósfera por dicho trihidrato. Este agua se desprende sin más, por lo que las distintas técnicas empleadas no aprecian otros componentes que el $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y el $\alpha\text{-PbO}$.

Esta situación se mantiene hasta que, después de varios meses, la superficie de los granos de óxido de plomo se carbonata. Roto el equilibrio, el sulfato de cobre trihidratado pasa definitivamente a pentahidratado.

El papel del $\alpha\text{-PbO}$ sería únicamente el de vehículo a través del cual se desprende el agua que absorbe continuamente de la atmósfera el $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Como es muy difícil confirmar directamente nuestra suposición por la determinación de la existencia de estos puentes de hidrógeno, tenemos la intención de tra-

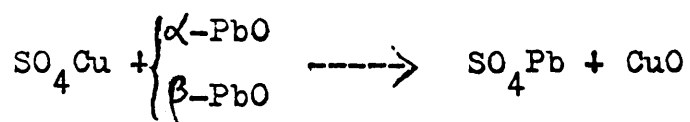
tar de confirmarlo indirectamente estudiando las mezclas del sulfato de cobre pentahidratado con óxidos de distinta basicidad, estables al aire.

4. C O N C L U S I O N E S

El estudio sistemático de las reacciones en estado sólido entre el sulfato de cobre (anhidro e hidratado) y el monóxido de plomo (en sus dos variedades cristalinas) en mezclas de distintas relaciones molares conduce a las siguientes conclusiones.

Para las mezclas $\text{SO}_4\text{Cu} / \begin{cases} \alpha\text{-PbO} \\ \beta\text{-PbO} \end{cases}$ 1/1 M.

1ª. El SO_4Cu reacciona con PbO (en sus dos variedades cristalinas), en atmósfera abierta, según la ecuación.



La reacción $\text{SO}_4\text{Cu} / \beta\text{-PbO}$ había sido ya señalada en la literatura.

2ª. Las dos reacciones son exotérmicas y los intervalos de temperaturas en que tienen lugar, dependiendo de la velocidad de calentamiento, son respectivamente entre:

Para la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} / \alpha\text{-PbO}$: 500°-720° C
($v = 300^\circ/\text{h}$) y 445°-655° C ($v = 150^\circ/\text{h}$).

Para la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} / \beta\text{-PbO}$: 475°-640° C
($v = 300^\circ/\text{h}$) y 460°-580° C ($v = 150^\circ/\text{h}$).

3ª. Los calores de reacción son:

Para la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu}/\alpha\text{-PbO}$: $\Delta H = 30,3 \pm 0,8 \text{ Kcal/mol}$

Para la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu}/\beta\text{-PbO}$: $\Delta H = 27,7 \pm 0,5 \text{ Kcal/mol}$; en la literatura se había asignado a esta reacción un $\Delta H = 22,8 \text{ Kcal/mol}$.

4ª. En la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu}/\alpha\text{-PbO}$ hay formación de $\text{SO}_4\text{Pb.PbO}$, como producto intermedio de la reacción; ésto no ocurre en la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu}/\beta\text{-PbO}$.

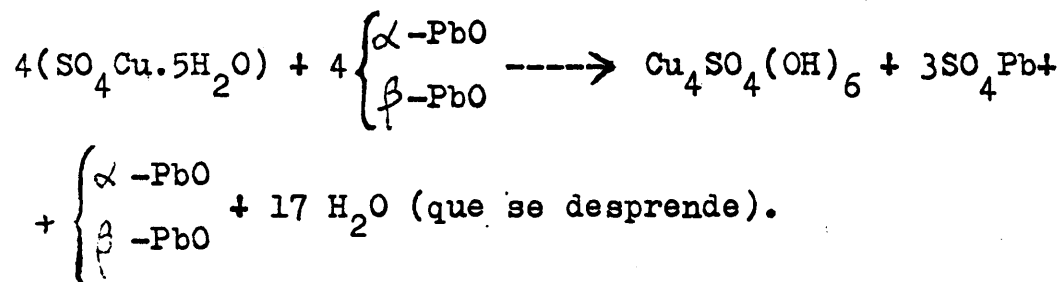
5ª. Para ambas mezclas la reacción es 100 % sólido-sólido y transcurre por un doble mecanismo: intercambio catiónico y de oxígeno entre el tetraedro SO_4 y el PbO .

6ª. En la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu}/\alpha\text{-PbO}$, si la reacción se hace por calentamiento a $v = 300^\circ\text{C/h}$, se alcanza la temperatura de disociación del SO_4Cu , y en esas condiciones el mecanismo de reacción es doble: 85% sólido-sólido, 15% sólido-gas.

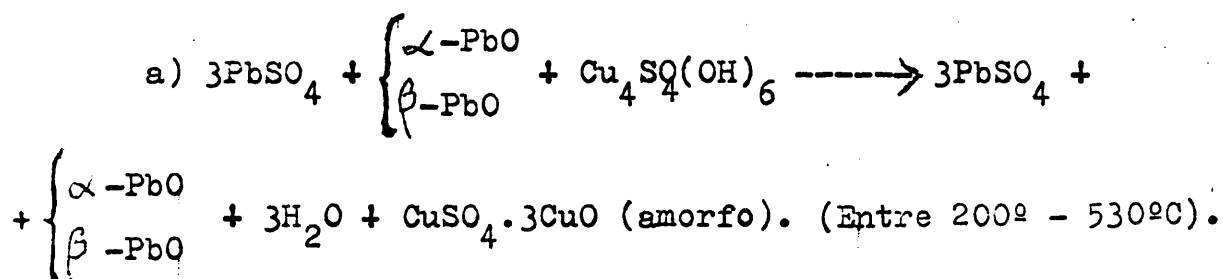
Para las mezclas $\text{SO}_4\text{Cu.5H}_2\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \alpha\text{-PbO} \\ \beta\text{-PbO} \end{array} \right. \quad 1/1 \text{ M.}$

7ª. La mezcla $\text{SO}_4\text{Cu.5H}_2\text{O}/\alpha\text{-PbO}$ tiene dos comportamientos distintos, según el tamaño de grano de los componentes, mientras que la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu.5H}_2\text{O}/\beta\text{-PbO}$ tiene siempre el mismo, dentro de los tamaños de grano estudiados por nosotros.

8a. La mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-PbO}$, para tamaños de grano $< 0,053$ mm, y la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-PbO}$ tienen el mismo comportamiento. En atmósfera abierta, reaccionan entre sí, a la temperatura ambiente según la ecuación siguiente:



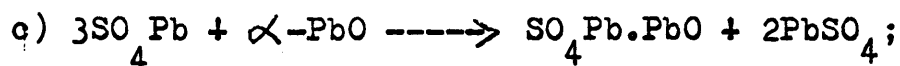
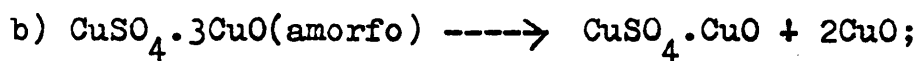
9a. El calentamiento progresivo de la mezcla, ya reaccionada a la temperatura ambiente, se acompaña de las siguientes reacciones:



Después, el comportamiento es ligeramente diferente según que se trate de la mezcla con $\alpha\text{-PbO}$ o con $\beta\text{-PbO}$.

Con $\alpha\text{-PbO}$ tienen lugar, simultáneamente, las dos transformaciones siguientes:

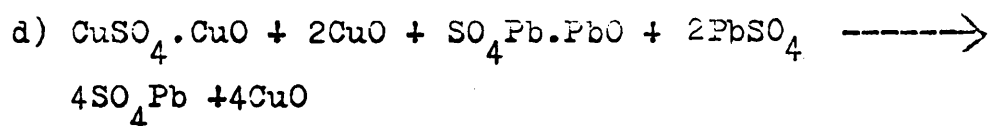
(Entre 530° - 600°C)



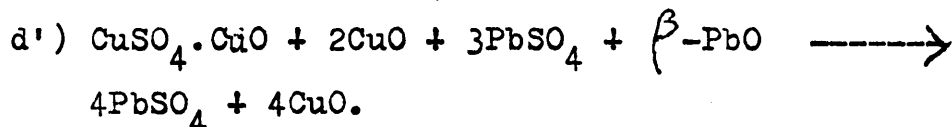
Con β -PbO no tiene lugar más que una sola reacción, la b).

Por último, las reacciones siguientes (una en cada mezcla):

En la mezcla con α -PbO:



En la mezcla con β -PbO



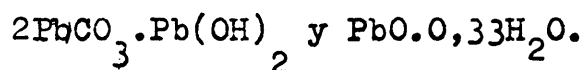
Las reacciones a) y c) son endotérmicas, las b) d) y d') son exotérmicas.

La reacción d) sigue tan inmediatamente a las b) y c) que las tres se manifiestan por un único fenómeno exotérmico.

Lo mismo ocurre con las reacciones b) y d') en la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-PbO}$.

10°. El envejecimiento de ambas mezclas a temperatura ambiente se manifiesta por la transformación del exceso de

óxido, en una mezcla de los dos compuestos siguientes:



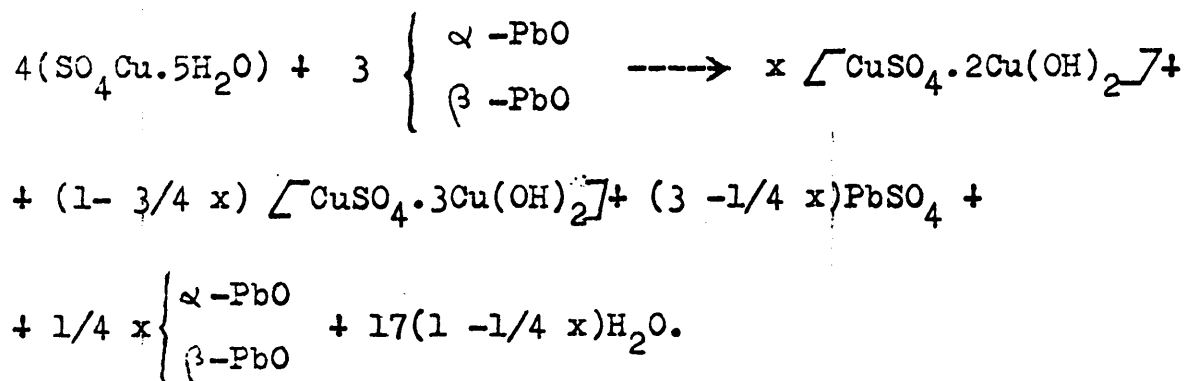
11ª. Para tamaños de grano $> 0,060$ mm; la mezcla $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \alpha - \text{PbO}$ sufre, a la temperatura ambiente, la deshidratación parcial del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ originando $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

12ª. El $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en presencia de $\alpha - \text{PbO}$, se mantiene estable durante meses en contacto con la atmósfera.

13ª. El envejecimiento de la mezcla, para tiempos superiores a los 3 meses, se manifiesta por la carbonatación del $\alpha - \text{PbO}$ y por la hidratación del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Para las mezclas $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \begin{cases} \alpha - \text{PbO} \\ \beta - \text{PbO} \end{cases} \quad 4/3 \text{ M.}$

14ª. Ambas mezclas, de tamaño de grano $< 0,037$ mm, reaccionan también a temperatura ambiente según la reacción siguiente:



Es decir que, con esta relación molar, entre los productos resultantes de la reacción se encuentran las dos hidroxisales de cobre conocidas:

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$, antlerita, y la $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, brochantita, en vez de solo la brochantita, como ocurría en las mezclas de relación equimolecular.

15ª. El valor x , aunque no ha sido posible determinarlo exactamente, es mucho mayor en la mezcla con $\alpha\text{-PbO}$ que en la de $\beta\text{-PbO}$. Posiblemente, la mayor proporción de brochantita en la mezcla con $\beta\text{-PbO}$ está debida a la mayor reactividad de este último.

16ª. Comparando las conclusiones 14ª y 8ª se ve que el exceso de óxido de plomo determina la formación de una sola hidroxisal de cobre, la de menor contenido en sulfatos.

BIBLIOGRAFIA

- 1) X-Ray Diffraction Procedures. H.P. Klug and L.E. Alexander. Wiley and Sons. New York, London, Sidney, pag. 28 (1967).
- 2) W.C. Roberts-Austen. Proc. Roy. Soc. (London) 59, 283 (1896); 67, 101 (1900)
- 3) J.A. Hedvall y J. Henberger, Z. anorg. Allgem. Chem. 122, 181 (1922).
- 4) J.A. Hedvall. Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. Barth, Leipzig, 1938; Edwards Brothers, Inc. Ann Arbor, Michigan, 1943; Solid State Chemistry. Whence, where and where and whither. Elsevier, Amsterdam/London/New York. 1966.
- 5) G. Tammann. Z. anorg. allgem. Chem., 149, 21 (1925); 160, 101 (1927)
- 6) W. Jander. Z. anorg. allgem. Chem., 163, 1 (1927); 166, 31 (1927); 168, 113 (1927); 174, 11 (1928); 190, 65 (1930).
- 7) G. Cohen. Chem. Revs., 42, 527 (1948)
- 8) R. Jagitsch. Ark. Kemi. Miner. Geol. 15A, 1 (1942); citado por Borghardt (12)
- 9) D. Balarew. Z. anorg. allgem. Chem. 160, 92 (1927).

- 10) M.E.Pozin, A.M.Ginstling y V.V. Pechkovskii. Zhur.
Priklad. Khim. 27, 273(1954); 27, 376(1954); 26, 561(1953).
- 11) P.P. Budmikov and A.M. Ginstling. Principles of Solid
State Chemistry. Transl. from the Russian, K. Shaw.
MacLaren and Sons Ltd. London, pag. 113 y sig. (1968).
- 12) H.J. Borchardt and B.A. Thompson. J. Amer. Chem. Soc. 82,
355(1960)
- 13) K. Hardel. Z. anorg. allgem. Chem., 357, 122(1968)
- 14) N.P. Burmistrova und R.G. Pizewa. Thermal Analysis, Ed.
H.G. Wiedemann, Birkhäuser Verlag, Vol. 2, pag. 537(1972).
- 15) F. Burriel-Martí y M.E. Garcia-Clavel. 45h Int. Symp.
Reactivity of Solids. Amsterdam, 692(1961).
- 16) W. Jander. Z. anorg. allgem. Chem. 174, 11(1928).
- 17) V.V. Pechkovskii. s. Ordzhonikidze 27, 167(1956); C.A. 52,
16847g(1958).
- 18) A.N. Zelikman. Zhur. Neorg. Khim. 1, 2778(1956); C.A. 51,
10287i(1957).
- 19) Yu.N. Baryshnijov y Yu A. Kaplin. Trudy Khim. Tekhnol.
2, 1.38(1959); C.A. 54, 6277d(1960).
- 20) A.N. Zobnina e I.P. Kislyakov. Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg.
Mater. 2 (12) 2199(1966); C.A. 66, 61352a(1967)

- 21) W.P.Doyle and F.Forbes.J.Inorg.Nud.Chem.27(6)2271(196).
- 22) J.A.Hedvall.Z.anorg.Allgem.Chem. 128,7(1924).
- 23) M.E.Pozin.A.M.Ginstling y V.V. Pechkovskii,Zhur.
Priklad.Khim. 27,376(1954);C.A.48,13319i(1954).
- 24) M.E.Pozin,A.M.Ginstling y V.V. Pedrkovskii.Zhur.Pri-
klad.Khim. 27,273(1954);C.A.48,9776(1954).
- 25) K.Honda.Sci.REport.Tohoku.Imp.Univ.4,97(1915).
- 26) C.Duval.Inorganic.Thermogravimetric Analisis.Elsevier
2ª ed., 440(1963).
- 27) F.Burriel-Martí y C.Barcia-Goyanes.Anl. Soc.Esp.Fis.
Quim. B 281(1954).
- 28) F.Bermejo.Química Analítica Cuantitativa.Santiago de
Compostela. 2ª ed. 986(1963).
- 29) F.Bermejo.idem., 797(1963).
- 30) C.Duval.Inorganic Thermogravimetric Analysis,Elsevier
2ª ed., 625(1963).
- 31) E.V.Margulis y Yu S.Remizov.Sbornik Nauch.Trudov.Vseso-
yuz Nauch. Issledovated.Gormemet.Inst.Isvetn.Met.6,171
(1960);C.A.56:3109a(1962).

- 32) E.V.Margulis, N.I.Kopylov y A.E.Karnaukhov. Sbornik Nauch. Trudov Vsesoyuz Nauch.-Issledovatel. Gornomet. Inst. Isvetn. Met. 6, 183 (1960); C.A. 56:3107c (1962).
- 33) J.J.Lander. Trans. Elec. Soc. 95, 174 (1949).
- 34) A.Kilany. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad Complutense de Madrid, pág. 75 (1972).
- 35) B.G.Ellis y M.M.Mortland. Am. Min., 47, 371 (1962).
- 36) G.Todd y E.Parry. Nature 202(4930), 386 (1964).
- 37) H.R.Oswald, J.R.Günter y W.Stählin. Helvet. Chim. Acta, 51, 1389 (1968).
- 38) R.A.Nyquist y R.O.Kagel. Infrared Spectra of Inorganic Compounds ($3800-45\text{cm}^{-1}$), Academic Press, New York, London, pág. 83 (1971).
- 39) G.Pannetier, J.M.Bregeault, G.Djega-Mariadasson y M.Grandon. Bull. Soc. Chim. 2616 (1963).
- 40) Mellor, vol. III, pág. 261.
- 41) F.Burriel-Martí y M^{re}E.García-Clavel. Anales Real Soc. Esp^a Fis. y Quim., 63(B), 317 (1967).

- 42) P. Pascal. Nouveau Traité de Chimie Minérale, VIII, fasc. 3^e, 689, Masson, Paris, 1963.
- 43) P. Pascal. Idem, VIII, fasc. 1^a, 353.
- 44) P. Pascal. Idem, VIII, fasc. 1^a, 362.
- 45) C. Duval. Inorganic Thermogravimetric Analysis, 2^a ed. rev., 93, Elsevier, Amsterdam, London, New York, 1963.
- 46) P.A. Koldoros and P.J. Rentzeperis. Acta Cryst., 11, 361 (1958).
- 47) B. Rama Rao. Acta Cryst., 14, 321 (1961).
-